ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK, KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 85

1933

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT CORPORATION
111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT COMPANY LIMITED
Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 85. Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im März 1933.)

Heft 3/4. (Ausgegeben im April 1933.)

Heft 5/6. (Ausgegeben im Juni 1933.)

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Über die künstliche Herstellung gesetzmäßiger Kristallverwachsungen des Kalialauns.

Von

Marianna Schaskolsky und **A. Schubnikow** in Leningrad.

(Mit 13 Textfiguren.)

Inhalt.

Vorwort.

Im Jahre 1930 hat G. Laemmlein seine vorläufigen Beobachtungen über die Verwachsungen von Kristallen des Hochtemperaturquarzes aus den Quarzporphyren veröffentlicht (1). Er studierte die Abdrücke, welche auf der Fläche eines der Kristalle nach dem Auseinanderfallen der Verwachsung zurückbleiben. Diese Abdrücke hatten stets die Form eines Dreiecks, welches den Rhomboederflächen $\{10\bar{1}1\}$ eines kleinen angewachsenen Kriställchens entspricht; in vielen Fällen waren diese Dreiecke zur Fläche des großen Kristalles gesetzmäßig orientiert. Diese Beobachtungen gestatteten Laemmlein aufs neue jene Theorie der Zwillingsbildung hervorzuheben, zu der schon P. Gaubert (2) im Jahre 1896 kam, als er sich mit dem Studium der Verwachsung von Kristallen von Bleinitrat befaßte. Seine Schlüsse formulierte Laemmlein wie folgt: »Die Porphyreinsprenglinge des Quarzes, die sich in der magmatischen Schmelze berührt haben, orientieren einander und wachsen in eine mehr oder weniger feste Verwachsung zusammen.« Die aufs neue hervorgehobene, zweifellos richtige Theorie Gauberts bietet gegenwärtig deshalb ein besonderes Interesse, da sie in den neuesten Arbeiten, wie es uns scheint, keine genügende Anerkennung erhält. So z. B. erweitert C. Viola (3) sie unrichtig, wenn er behauptet, daß »die Kristallindividuen durch ihre herrschenden Elemente in Verwachsung kommen aus demselben mechanischen Grunde, wie alle Nichtkristalle, welche aber dieselbe Gestalt

haben wie die Kristalle, wenn sie nur in eine Flüssigkeit getaucht sind und gegenseitige freie Bewegung haben«. »Die wahrscheinlichste Verwachsung der Kristalle ist also die regelmäßige.« Hieraus erklärt es sich, weshalb C. Viola (4) gezwungen ist, als gesetzmäßige Verwachsungen völlig willkürliche Verwachsungen kleiner oktaedrischer Alaunkriställchen zu bezeichnen, welche auf der künstlichen Fläche (100) eines großen Kristalles ausfallen. Neben der Anerkennung der Bildungsmöglichkeit regelrechter (siehe unten) gesetzmäßiger Verwachsungen durch Aneinanderhaften zweier unabhängig voneinander aufgewachsener Kristalle, der wir immerhin in den Anschauungen C. Violas begegnen, ignorieren andere Verfasser diese Möglichkeit scheinbar ganz. So z. B. erwähnt A. Johnsen (5) diese Möglichkeit an der Stelle, wo er alle Arten der Zwillingsbildungen angibt, nicht. »Die Zwillinge«, sagt er, »gehen entweder als solche direkt aus der flüssigen oder dampfförmigen Phase hervor oder sie resultieren aus zwillingsmäßiger Verwachsung von Einzelkristallen infolge von geänderten Bedingungen, während unregelmäßige Verwachsungen vielfach durch das zufällige Gegeneinanderwachsen getrennter Kristalle entstehen.«

Wir haben uns als Ziel gesetzt, G. Laemmleins Schlüsse, welche er aus Beobachtungen an natürlichen Kristallen zog, experimentell zu prüfen, und zwar in der Weise, daß wir den Prozeß des Aneinanderhaftens zweier Kristalle unmittelbar verfolgen wollten, und nicht so, wie es P. Gaubert machte, welcher das Verwachsen von Kristallen durch Rühren einer Lösung erzielte, welche eine große Anzahl von kleinen Kristallen enthielt, und das fertige Resultat des Versuches beobachtete. Als Material für diese Arbeit wählten wir Kalialaun.

Über die regelrechten gesetzmäßigen Verwachsungen (Zwillinge einbegriffen) der Alaune, d. h. solcher Verwachsungen, welche durch die Kristallstruktur bedingt sind und nicht nur durch das Vorhandensein der Flächen und Kanten, begegnen wir in der Literatur sehr spärlichen Daten. P. Gaubert (2) selbst, welcher, wie gesagt, mit $Pb(NO_3)_2$ arbeitete, indem er von Zwillingen nach dem Spinellgesetz spricht, bemerkt buchstäblich nur folgendes: »Cela a lieu pour l'azotate de plomb, pour les aluns. Une dissolution de ces sels refroidie rapidement donne des cristaux macles.« A. Johnsen (5) jedoch »konnte in dieser Weise und überhaupt niemals Zwillinge erhalten, vielleicht deshalb, weil die Bildung von Keimen störend wirkte«. Jedenfalls sind die Zwillinge des Alauns in P. Groths (6) »Chemische Krystallographie« mit keinem Wort erwähnt, obwohl es in den alten Arbeiten von J. S. Presl (7) und W. Haidinger (8) Hinweise auf Zwillinge nach dem Spinellgesetz für

natürlichen Alaun gibt. Daher haben wir neben der allgemeinen Aufgabe, die Bildungsmöglichkeit von gesetzmäßigen Verwachsungen durch Aneinanderhaften der Kristalle zu beweisen, uns weiterhin vorgenommen, speziell die Verwachsungsgesetze der Alaunkristalle festzustellen.

Den Grund zu unserer Arbeit legte eine zufällige Beobachtung. Auf einen Alaunkristall, welcher sich in einer übersättigten Lösung befand, fielen einige kleine Kriställchen. Die Mehrzahl glitt sofort ab, einer jedoch blieb trotz kräftigen Schüttelns des die Lösung enthaltenden Gefäßes fest angeklebt. — Bei näherer Untersuchung erwies es sich, daß er in Zwillingslage nach dem Spinellgesetz angewachsen war. Dieses Kriställchen wurde späterhin abgetrennt; doch blieb auf der Fläche des großen Kristalls ein deutlicher Abdruck zurück (Fig. 1). Die ins Auge fallende Ähnlichkeit dieses Abdruckes mit denjenigen, welche G. Laemmlein studierte, brachte uns auf den Gedanken, daß wir es hier mit derselben Erscheinung zu tun haben. — Zur Prüfung dieser Hypothese wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, nach welchen man unsere Hauptvoraussetzung als bewiesen ansehen kann.

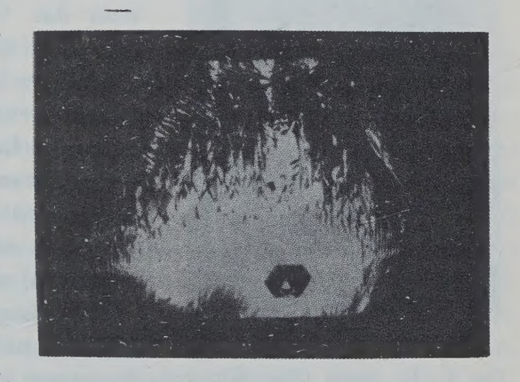


Fig. 1. Der nach dem Auseinanderfallen des Spinellzwillings auf der Oktaederfläche zurückgebliebene Abdruck. Vergr. 2 ×.

Technik des Experimentes.

Die Aufgabe des Versuches ist: einen großen Kristall zu züchten, kleine Kriställchen mit ihm in Berührung zu bringen und ihre Verwachsung in der Lösung zu beobachten.

Da wir Verwachsungen auf der Oktaeder- oder Würfelfläche studieren wollten, war es für uns notwendig, einen Kristall mit großen Flächen dieser einfachen Formen zu erhalten.

Das Züchten der Oktaeder — der einfachste Teil des Versuches — wird durch Kristallisation aus übersättigter Lösung ausgeführt. Das Glasgefäß (Fig. 2), in welches die noch heiße Lösung gegossen wird, verschließt man mit einem Gummistopfen. Durch den Stopfen geht ein

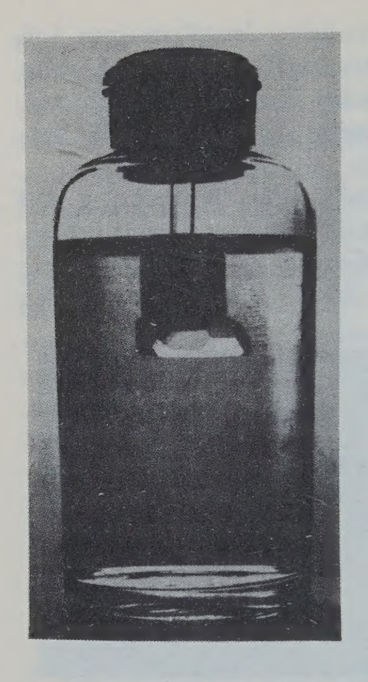


Fig. 2. In einem Glasgefäß gezüchteter Alaunkristall mit einer großen, horizontal verlaufenden Oktaederfläche. Vergr. $\frac{1}{2}$ ×.

Glasstäbchen; auf sein Ende ist ein Stück eines sehr dicken Gummirohres aufgezogen, deren Ränder über die Ränder des Stäbchens herausragen, indem sie eine Vertiefung bilden. In diese Vertiefung wird ein kleines Alaun. kriställchen, mit der Oktaederfläche nach außen, hineingezwängt. Sofort nach dem Eingießen der Lösung kehrt man das Glasgefäß mit dem Boden nach oben um und läßt es bis zum Abkühlen der Lösung in dieser Lage, weil die konzentrierte und folglich auch schwerere Lösung, welche sich um das in Auflösung begriffene Kriställchen gebildet hat, die weitere Auflösung des Kristalles stören könnte. Nach dem Abkühlen wird das Glasgefäß in seine normale Lage gebracht und der Kristall beginnt zu wachsen. In diesen Bedingungen entwickelt sich die Oktaederfläche mehr als alle übrigen und der Kristallhabitus wird tafelförmig nach (111). In einigen Tagen erreicht der Kristall eine Größe von 2—3 cm, und man geht zum zweiten Stadium des Versuches über.

Bedeutend komplizierter und langsamer geht das Züchten von Kristallen mit großen Würfelflächen vor sich. Wie bekannt, kristallisiert Alaun in Würfeln nur bei Zusatz von Fremdstoffen zur Lösung. Wir haben uns der Arbeiten von P. Semiatschensky (9), A. Polis (10) und v. Foullon (11) bedient und nach ihren Anweisungen Alaunkristalle aus Lösungen mit Zusatz von Natriumcarbonat und Borax kristallisiert. Wenn man ungefähr dieselben Proportionen nimmt, welche in den zitierten Aufsätzen angegeben sind, kann man durch Verdampfen bei Zimmertemperatur im Laufe von 1—3 Monaten fast ideale Würfel mit einer Kante bis 2,5 cm züchten.

Im zweiten Stadium des Versuches ist es nötig, daß in derselben Lösung, in welchen der Hauptkristall wächst, sich auch kleine Kriställchen befinden. Wenn der große Kristall in dem Glasgefäß am Ende des Glasstäbchens fertiggezüchtet ist, erzeugt man neue Kristallisations-

zentren durch starkes Schütteln des Glasgefäßes mit der Lösung. Ebenfalls kann man das Glasgefäß öffnen und dadurch Keime aus der Luft in die Lösung hineinbringen. In beiden Fällen bildet sich in der Lösung nach etwa 10 Minuten eine Menge von bis zu $\frac{1}{2}$ mm großen Kriställchen. Man kann auch durch die Öffnung im Stopfen eine geringe Menge schon fertiger Kriställchen hineinbringen, welche in einer anderen Lösung durch Kristallisation erhalten wurden. Diese Methode ist am bequemsten um kleine Würfel, welche, wie oben beschrieben, in einer Lösung mit Zusatz von Natriumcarbonat gezüchtet waren, mit großen Oktaedern verwachsen zu lassen.

Wenn auf diese oder jene Weise in der Lösung kleine Kriställchen erhalten worden sind, beginnt ein neues Stadium des Versuches — die Verwachsung der Kristalle. Durch Umdrehen des Glasgefäßes nötigen wir die Kriställchen, auf den großen Kristall zu fallen, und versuchen sofort sie durch energisches Schütteln abzuwerfen. Dabei zeigt es sich jedoch, daß man nicht alle Kristalle abwerfen kann; einige haften sofort fest an. Nach 5—6maligem Wiederholen dieser Prozedur erhalten wir auf dem großen Kristall im Durchschnitt 12—14 angewachsene Kriställchen. Um die weitere Untersuchung zu erleichtern, lassen wir das Kristallaggregat noch einige Stunden in der übersättigten Lösung wachsen. Nachher wird der Kristall herausgenommen.

In einem Fall gelang es, einen Zwilling durch Rühren der Lösung mit einem Luftstrome zu erhalten, wobei der große Kristall mit der Oktaederfläche nach unten gekehrt war (Fig. 3). Aus diesem Versuche folgt, daß die Anziehungskraft zwischen dem Kristall und dem Keim genügend groß ist, um den Keim zum Stehen zu bringen und ihn vor dem Fallen zu bewahren. Eben dieser Zwilling ist auf Fig. 9 abgebildet.

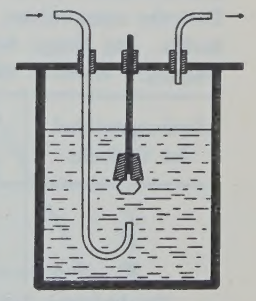


Fig. 3. Schema des Versuches, bei welchem der Zwilling durch Rühren der Lösung mittels eines Luftstromes erhalten wurde.

Was das Verwachsen von kleinen Oktaederkriställchen mit großen Würfelkristallen betrifft, so haben wir für diesen Fall keine Technik ausgearbeitet, welche zu stets reproduzierbaren Resultaten führte.

Untersuchungsmethode.

Der Begriff der gesetzmäßigen Verwachsung selbst setzt die Existenz konstanter Winkel zwischen irgendwelchen Kanten oder Flächen der verwachsenden Kristalle voraus. Es erhebt sich die Frage, wie genau diese Winkel bei gesetzmäßigen Verwachsungen sich verwirklichen können.

Man kann im voraus sagen, daß es bei den Alaunverwachsungen keine genaue Orientierung geben kann, da sich hier die Vizinalflächen, welche sich immer auf den Oktaederflächen des Alaunkristalls bilden (12), bemerkbar machen. Nach P. Groth (6), W. Butzlaff (13) und anderen Autoren kann der Winkel zwischen den Vizinalflächen je nach der Übersättigung der Lösung 30′ erreichen; folglich können diese Flächen beim Verwachsen zweier Kristalle eine Abweichung bis zu 1° von einer ideal genauen Orientierung hervorrufen; deshalb werden wir im weiteren unter gesetzmäßigen Verwachsungen von Alaunkristallen solche verstehen, in welchen Flächen- oder Kantenwinkel der verwachsenen Individuen mit einer Genauigkeit bis zu ± 1° konstant bleiben.

Die Auswahl der gesetzmäßigen Verwachsungen führten wir mit bloßem Auge und mit der Lupe aus. Um die Richtigkeit dieser Methode zu prüfen, unternahmen wir eine spezielle Untersuchung über die Genauigkeit, mit welcher unser Auge Linien als zueinander parallel oder vertikal erkennt.

Es wurden 6 Figuren gezeichnet, die ein kleines Dreieck in einem größeren enthalten darstellten, wobei in der ersten Figur die Kanten derselben einander parallel gingen, in der zweiten miteinander Winkel von 1°, in der dritten Winkel von 2° usw. bildeten. Zur Prüfung waren diese Zeichnungen auf photographischem Wege bis zu 120 Exemplaren vervielfältigt worden (je 20 Exemplaren einer jeden). Dem Beobachter, der die Prüfung zu bestehen hatte, wurde vorgeschlagen, diejenigen Dreiecke auszuwählen, in welchen seiner Meinung nach die Linien streng parallel laufen. Die Menge der richtigen Dreiecke war ihm unbekannt. Bei diesen Bedingungen erhielten wir folgendes Resultat:

Drehungswinkel des Dreiecks	Menge der ausgewählten Dreiecke			
	I	II	III	IV
0°	20	20	20	20
1°	1	—	—	1
2°	—	—	—	—

Das bedeutet, daß bei einer 4fachen Prüfung nur 2 Fehler begangen wurden, jedesmal um 1° und nicht eine Zeichnung mit richtiger Orientierung durchgelassen wurde.

Eine analoge Serie von Zeichnungen diente der Prüfung der Empfindlichkeit des Auges bei der Bestimmung zueinander vertikaler Richtungen. Es wurde bei gleichen Bedingungen ein etwas schlechteres Resultat erhalten.

Drehungswinkel des Dreiecks	Menge der ausgewählten Dreiecke			
	I	II	III	IV
0°	18	16	18	19
1°	3	4	2	1
2°	1	—	—	—

Hieraus folgt, daß die Genauigkeit unserer Methode völlig der erwarteten Genauigkeit bei der Bildung gesetzmäßiger Verwachsungen entspricht. Weil es jedoch schwerer ist, mit reellen Kristallen zu arbeiten als mit den Zeichnungen und der Beobachter die unvermeidliche Tendenz hat, die Richtigkeit der Orientierung zu überschätzen, nehmen wir unseren Fehler $\pm 3°$ an.

Nach allem Gesagten ist es leicht, die Wahrscheinlichkeit einer beliebigen Verwachsung zu berechnen, in der Voraussetzung, daß sie

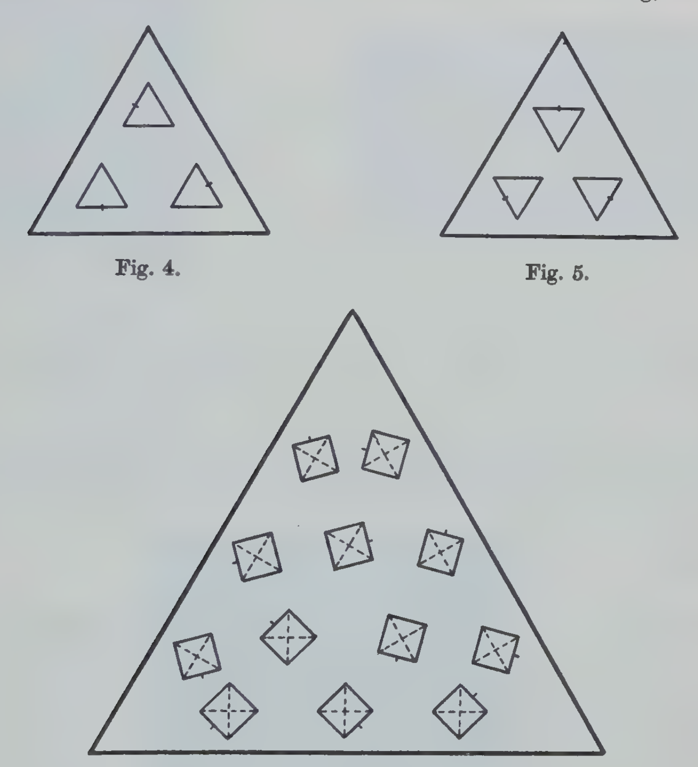


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 4. 3 Lagen eines Oktaeders (obere Fläche) auf einer Oktaederfläche, welche zu parallelen Verwachsungen führen.

Fig. 5. 3 Lagen eines Oktaeders auf einer Oktaederfläche, welche zu Zwillingen nach dem Spinellgesetz führen.

Fig. 6. 12 Lagen einer Würfelfläche auf einer Oktaederfläche, welche zu gesetzmäßigen Verwachsungen nach dem Würfeloktaedergesetz führen.

durch Zufall bestimmt wird. Eine parallele Verwachsung zweier Kristalle nach bestimmten Flächen eines Oktaeders kann auf drei Arten verwirklicht werden (Fig. 4). Bei Fehlern von $\pm 3°$, d. h. wenn die Fehler in

Winkel von 6° verteilt sind, wird die Wahrscheinlichkeit der parallelen Verwachsung gleich $3 \cdot \frac{6}{360} = \frac{1}{20} = 5\%$ sein. Für die Spinellzwillinge (Fig. 5) wird die Wahrscheinlichkeit dieselbe sein. Für die neuen gesetzmäßigen Verwachsungen der Würfelfläche mit der Oktaederfläche wird, bei Parallelität der Kanten [110] (siehe weiter unten), die berechnete Wahrscheinlichkeit $12 \cdot \frac{6}{360} = \frac{1}{5} = 20\%$ sein, da man eine solche Verwachsung auf 12 Arten realisieren kann (Fig. 6). Weiterhin werden wir sehen, daß der beobachtete Prozentbetrag der soeben angeführten gesetzmäßigen Verwachsungen die berechnete Wahrscheinlichkeit bedeutend übertrifft, woraus folgt, daß wir es im gegebenen Fall nicht mit einer zufälligen Verteilung zu tun haben, sondern mit einer gesetzmäßigen.

Wir haben angenommen, daß die Beobachtungsfehler die äußersten Grenzen $\pm 3°$ nicht überschreiten, die Fehler jedoch der Natur selbst in den Grenzen von $\pm 1°$ liegen. Es erhebt sich die Frage, wie sich das Resultat unserer Statistik verändern würde, wenn wir eine genauere Methode angewandt hätten. Da bei der Existenz eines Gesetzes die Dichte der Verteilung gesetzmäßiger Verwachsungen mit der Verminderung der angenommenen Fehlergrenzen wachsen muß, so würde der Unterschied zwischen dem berechneten und beobachteten Prozentbetrag im Falle einer genaueren Beobachtungsmethode noch größer sein. Dadurch wird die Richtigkeit unserer Augenmaßmethode nochmals bestätigt.

Beschreibung und Statistik der gesetzmäßigen Verwachsungen.

Im ganzen haben wir 1417 Verwachsungen kleiner Kristalle an 120 großen Alaunkristallen studiert. Von ihnen sind 1137, d. h. 80,2%, Verwachsungen »Oktaeder mit Oktaeder« und 113, d. h. 7,9%, Verwachsungen »Würfel mit Oktaeder«. Die übrigen 167 Verwachsungen lassen sich in mehrere Kategorien einteilen, welche infolge der geringen Menge der ihnen angehörenden Kristalle keiner statistischen Behandlung unterworfen werden können.

Verwachsungen »Oktaeder mit Oktaeder«.

Hier werden zwei Typen von gesetzmäßigen Verwachsungen beobachtet.

1. Parallele Verwachsungen, auf welche, wie zu erwarten war, die größte Menge der Fälle kommt — 417, d. h. 36,6% der gesamten Zahl der Verwachsungen von Oktaeder mit Oktaeder, was die berechnete

Wahrscheinlichkeit mehr als 7mal übertrifft. Ein typisches Beispiel paralleler Verwachsungen ist auf Fig. 7 abgebildet. Die Parallelität der Flächen der verwachsenen Kristalle wird durch Fig. 8 illustriert, welche eine Verwachsung bei seitlicher Beleuchtung durch ein paralleles Strahlenbündel darstellt, wobei alle parallelen Flächen die Strahlen gleichzeitig und in einer Richtung reflektieren.

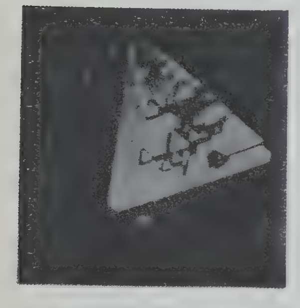


Fig. 7.

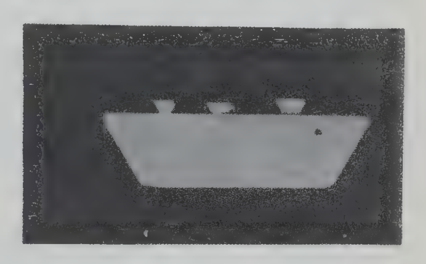


Fig. 8.

Fig. 7. Parallele Verwachsungen von Oktaeder mit Oktaeder. Naturgröße.
Fig. 8. Der gemeinsame Abglanz, welchen gleich orientierte Flächen der Verwachsung bei seitlicher Beleuchtung geben. Vergr. 2 ×.

2. Zwillinge nach dem Spinellgesetz (Fig. 9) wurden in 142 Fällen beobachtet (12,5% bei einer Wahrscheinlichkeit von 5%). Im ganzen

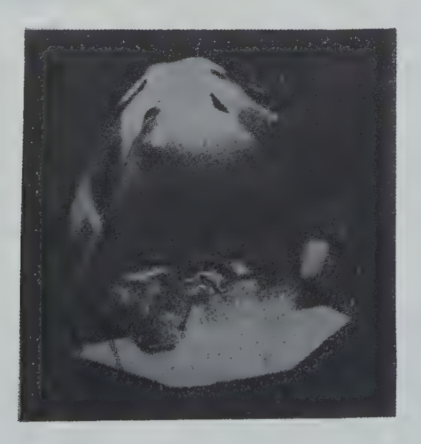


Fig. 9. Spinellzwilling. Vergr. $1\frac{1}{2}$ ×.

sind 49,1% Verwachsungen von Oktaeder mit Oktaeder gesetzmäßig orientiert. Die Erklärung dieser zwei Gesetze bereitet natürlich gar keine Schwierigkeiten; die Möglichkeit einer völligen Koinzidenz beider

Netzebenen bietet natürlich die günstigen Bedingungen für die Verwachsung der Kristalle.

Die Verwachsung von «Oktaeder mit Würfel.»

Für diesen Fall ist es uns gelungen, ein neues Gesetz festzustellen. Diese Flächen haben eine gemeinsame Richtung [110], welche beim Oktaeder parallel zu seinen Kanten läuft, beim Würfel jedoch parallel den Diagonalen seiner Flächen. Indem sie zusammenwachsen, ordnen sich die Fläche des Würfels und die Fläche des Oktaeders nach der ihnen gemeinsamen Richtung an (Fig. 10), was natürlich die einfachste Art der Orientierung ist. Die Photographie (Fig. 11) zeigt die Orientierung der Würfelfläche auf die Oktaederfläche. Um Mißverständnissen vorzu-

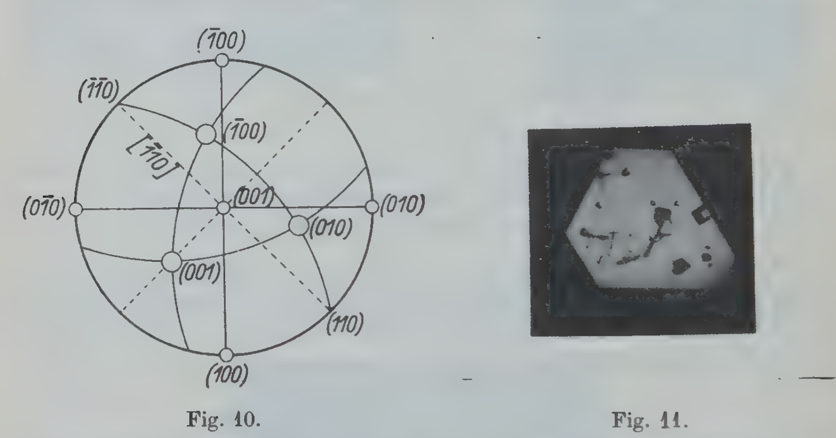


Fig. 10. Fig. 11.

Fig. 10. Stereographische Projektion einer gesetzmäßigen Verwachsung nach dem Würfeloktaedergesetz. Die Zone [1̄10] und die Fläche (110) fallen zusammen.

Fig. 11. Eine gesetzmäßige Verwachsung nach dem Würfeloktaedergesetz. Das an die Oktaederfläche angewachsene Kriställchen stellt eine Kombination des Würfels mit dem Oktaeder dar. Naturgröße.

beugen, muß man bemerken, daß auf Fig. 11 das kleine Kriställchen eine Kombination von Würfel mit Oktaeder darstellt, während auf der Fig. 6 durch kleine Quadrate die Flächen des Würfels allein in Erscheinung treten, wodurch sich der scheinbare Unterschied in der Orientierung der Würfelflächen in beiden Fällen erklären läßt. Im ganzen haben wir 113 Verwachsungen kleiner Würfelflächen auf großen Oktaederflächen studiert; von ihnen erwiesen sich 46, d. h. 40,7%, auf diese Art orientiert. Bei der Wahrscheinlichkeit von 20% ist diese Menge zur Feststellung des Gesetzes vollkommen genügend.

Wir wollten dieses Gesetz für die Verwachsungen der kleinen Oktaederkristalle mit großen Würfelkristallen prüfen. Da wir aber die Technik eines solchen Experimentes, wie schon oben gesagt, nicht fertig ausgearbeitet hatten, mußten wir diese Absicht aufgeben. Übrigens erhielten wir immerhin drei Verwachsungen solcher Art (Fig. 12).

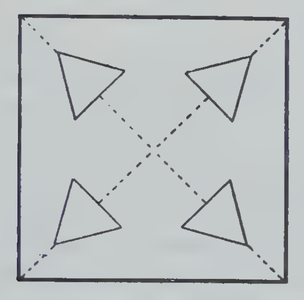


Fig. 12. Gesetzmäßige Verwachsungen nach dem Würfeloktaedergesetz auf einer Würfelfläche.

Theoretisches.

Den Mechanismus der Bildung gesetzmäßiger Verwachsungen durch Aneinanderhaften von Kristallen kann man sich in folgender Weise vorstellen. Wenn ein kleines Kriställchen auf einen großen Kristall fällt, schlägt es zuerst immer mit einer seiner Spitzen auf ihm auf, denn die Wahrscheinlichkeit, daß es gleich mit irgendeiner Kante oder Fläche auf ihn fällt, ist unendlich klein im Vergleich mit der Wahrscheinlichkeit des ersten Falles. Weiterhin fällt der Kristall auf eine Kante und dann erst auf eine Fläche. Bei einer solchen einzig möglichen Art des Falles muß die ursprüngliche gegenseitige Orientierung der zusammenwachsenden Flächen durch reinen Zufall bestimmt werden, denn es ist schwer sich vorzustellen, daß im Laufe der zwei ersten, schnell vorübergehenden Fallstadien die endgültige Orientierung durch die Anziehungskräfte weniger in Berührung gekommener Moleküle beider Kristalle voraus bestimmt wäre. Es ist selbstverständlich, daß die beiden Flächen (nicht ihre Kanten) infolge der vorhandenen gegenseitigen Berührung selbst einander parallel sein müssen (C. Viola (4)). Zur Erklärung des regelrechten gesetzmäßigen Aneinanderhaftens zweier Kristalle ist es unumgänglich nötig, einen der beiden folgenden Punkte vorauszusetzen: 1. Die Kristalle haften aneinander um so fester, je regelmäßiger orientiert sie sich erwiesen. Es erfolgt keine Drehung der Kristalle gegeneinander. Die gesetzmäßigen Verwachsungen »überdauern« infolge einer »natür-

lichen Auslese«. 2. Das herabgefallene Kriställchen dreht sich um eine Achse, welche zur Berührungsebene beider Kristalle senkrecht ist, wenn der nötige Drehungswinkel nicht eine bestimmte Größe übersteigt.

Wir neigen mehr zu der letzteren Annahme. Diese Orientierung des kleinen Kriställchens in Form einer Drehung bringen wir in Verbindung mit der Existenz von Gittergeraden mit gleichen Parametern in den zwei zusammenwachsenden Flächen. Da sich zwei beliebige Netzebenen des Kristalles in einer ihnen gemeinsamen Gittergeraden des Raumgitters schneiden, ist die Existenz von mindesten einer Richtung mit gleichen Parametern für die zwei zusammenwachsenden Flächen stets erfüllt. Da die Kristalle in unseren Versuchen nur mit ihren reellen und außerdem gut entwickelten Flächen zusammenwachsen können, so kann man für jedes beliebige Flächenpaar alle denkbaren Verwachsungsgesetze vorausbestimmen; die Zahl der letzteren kann infolge der Beschränkung der Flächenzahl keine zu große sein.

Um alle diese Gesetze abzuleiten, muß man Flächen aller gut entwickelten einfachen Formen so aufeinanderlegen, daß die Gittergeraden mit gleichen Parametern die parallele oder umgekehrt parallele Lage annehmen; die »enantiomorphen Flächen« einer und derselben Form muß man dabei als verschiedene ansehen. Für Alaune, welche in der Diakisdodekaederklasse kristallisieren, erweisen sich die auf Fig. 13 dargestellten gesetzmäßigen Verwachsungen als möglich. Mit der Ziffer 1 ist der Fall einer Verwachsung zweier »enantiomorpher« Oktaederflächen, z. B. (111) und ($1\bar{1}1$) bezeichnet, welcher der parallelen Verwachsung der Kristalle entspricht. Die Zeichnungen 2 u. 3 stellen Zwillinge dar, welche die Gestalt paralleler Verwachsungen haben. In unserer Untersuchung unterschieden sich diese 3 Fälle nicht voneinander und wurden alle parallele Verwachsungen genannt. Die Zeichnungen 4—6 entsprechen verschiedenen Fällen von Spinellzwillingen, welche wir ebenfalls nicht voneinander unterschieden haben. Die Zeichnung 7 stellt eine parallele Verwachsung dar, welche sich von der Verwachsung 1 genetisch unterscheidet und dasselbe Aussehen wie der Zwilling 8 hat. Dasselbe kann man auch von der parallelen Verwachsung 9 und dem Zwilling 10 sagen. Die Verwachsungen 7—10 haben wir nicht studiert. Weiterhin folgen vier Würfel-Oktaederverwachsungen (11—14), welche man ihrem Aussehen nach nicht voneinander unterscheiden kann. Dieser Verwachsungstypus ist, wie oben gesagt, für Alaun zum erstenmal festgestellt worden. Die übrigen gesetzmäßigen Verwachsungen (15—20) haben wir nicht studiert.

Es entsteht die Frage, in welche Katęgorie gesetzmäßiger Verwachsungen nach V. Goldschmidts Klassifikation (14, 15) wir die Verwachsungen nach dem Würfel-Oktaedergesetz einreihen sollen. Da

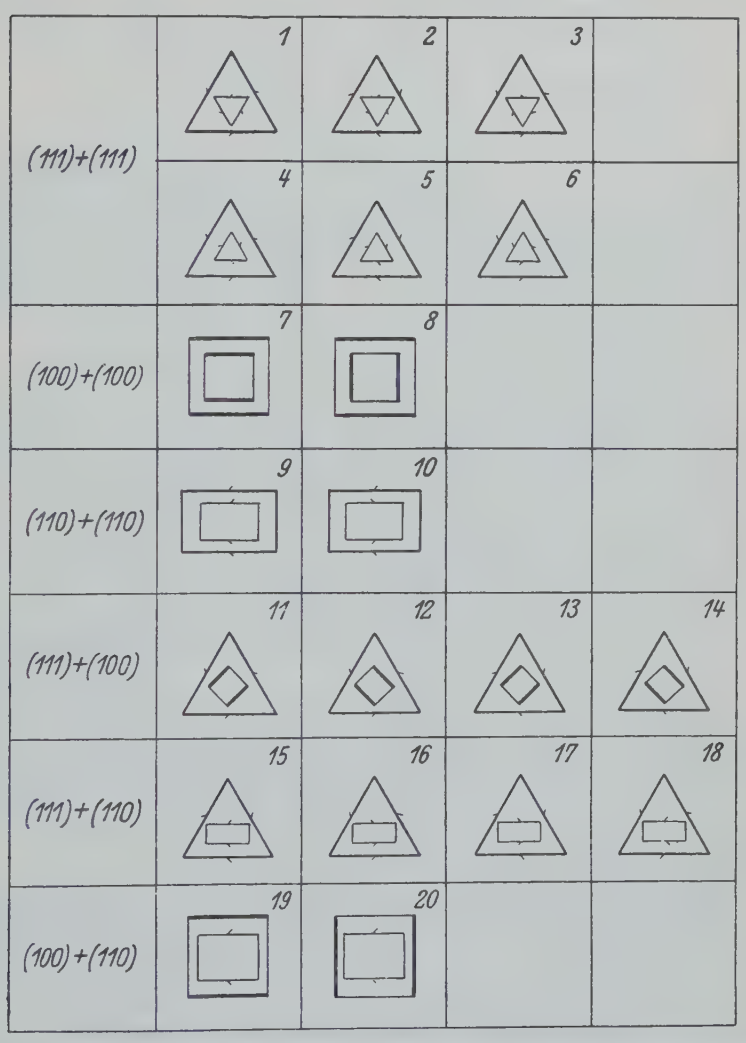


Fig. 13. Gesetzmäßige Verwachsungen, welche für die Alaunkristalle theoretisch möglich sind.

im gegebenen Fall für beide Kristalle eine Fläche (110) und eine Zone [$\bar{1}$10] zusammenfallen (Fig. 10), müßte man unsere Verwachsung zu den Zwillingen im engeren Sinne rechnen (Zwillingsart III (14), doch

muß für diesen Fall die zusammenfallende Fläche in der zusammenfallenden Zone liegen, was in unserer Verwachsung nicht der Fall ist; deshalb muß man versuchen, ihn in der folgenden Gruppe von weniger gesetzmäßig fixierten Verwachsungen einzuordnen (Heterozwillinge). V. Goldschmidt sieht für solche Verwachsungen nur zwei Fälle vor.

1. Einrichten von P_1 mit Q_2 und Q_1 mit P_2,
2. Einrichten von R_1 mit Q_2 und Q_1 mit R_2,

wo P_1, Q_1, R_1 und P_2, Q_2, R_2 die entsprechend gleichen »Achsen« beider Kristalle bedeuten. Wie wir sehen, wird vorausgesetzt, daß in beiden Fällen die dritte Achse weder nach Richtung noch nach Größe zusammenfällt. Da man in unserem Fall als P_1 und P_2 die gemeinsame Kante $[\bar{1}10]$ annehmen kann, und als Q_1, Q_2, R_1, R_2 entsprechend die Kanten [001], [111], [111], [001], so wird seine Formel die folgende sein:

Einrichten von P_1 mit P_2, Q_1 mit R_2, Q_2 mit R_1.

Hieraus folgt, daß unsere Verwachsung nach V. Goldschmidt zu einer neuen Gruppe gerechnet werden müßte, welche zwischen Homozwillingen und Heterozwillingen liegt. Diese Gruppe hat V. Goldschmidt selbst nicht vorausgesehen, und es war wohl auch kaum notwendig, da er in seiner Klassifikation nur von der »embryonalen« Theorie der Bildung gesetzmäßiger Verwachsungen ausging, welche weder auf mechanische Zwillinge anwendbar ist, noch auf gesetzmäßige Verwachsungen, die sich durch Aneinanderhaften der Kristalle gebildet haben.

Es wäre wohl kaum von Nutzen, zur Erklärung der gesetzmäßigen Verwachsungen fertiger Kristalle auch die »dreidimensionale« Theorie des gemeinsamen Gitters von G. Friedel (16) (réseau multiple simple) heranzuziehen. Übrigens wendet der Verfasser selbst seine Theorie nicht auf gesetzmäßige Verwachsungen an, da er die Tatsache der Gesetzmäßigkeit an sich in solchen Fällen bezweifelt (17).

Nimmt man an, daß der ganze Bildungsprozeß der Verwachsungen auf der Oberfläche zweier Flächen verläuft, und daß die Anziehungskräfte der Moleküle mit ihrer Entfernung schnell abnehmen, so muß man auch der dreidimensionalen die zweidimensionale Theorie L. Royers (18) vorziehen. Die letztere bezieht sich allerdings auf die gesetzmäßigen Verwachsungen von Kristallen verschiedener Stoffe, z. B. von KJ und Glimmer. Wenn zwei verschiedene Stoffe bei ungefährer Gleichheit und Parallelität einiger Gitterparameter gesetzmäßig zusammenwachsen können, so werden um so mehr zwei gleiche Kristalle nach verschiedenen Flächen gesetzmäßig verwachsen können, wenn

mindestens ein vollkommen gleicher Parameter in den beiden Ebenen der zwei Kristalle existiert.

Zum Schluß können wir unseren Standpunkt zur Frage der Bildung, des Bestehens und der Klassifikation der gesetzmäßigen Verwachsungen in folgender Weise zusammenfassen. Die gesetzmäßigen Verwachsungen können auf dreierlei Arten entstehen:

1. Aus einem »embryonalen Teilchen« (V. Goldschmidt);
2. bei plastischen Deformationen;
3. als Resultat des Aneinanderhaftens der Kristalle;
4. bei der polymorphen Verwachsung.

Die fünfte Bildungsart gesetzmäßiger Verwachsungen während des Kristallwachstums (»Zwillingsmäßige Fortwachsung von Einzelkristallen«, A. Johnsen; »à certains stades de croissance«, G. Friedel) ist nicht bewiesen.

Die in passender Weise ergänzte und verbesserte Klassifikation von V. Goldschmidt kann nur auf die »embryonalen« gesetzmäßigen Verwachsungen angewandt werden. Die mechanischen Zwillinge könnte man von dem Prinzip G. Friedels ausgehend klassifizieren. Es ist am einfachsten, die gesetzmäßig aneinanderhaftenden Kristalle nach den Verwachsungsflächen zu klassifizieren.

Schlußfolgerungen.

1. Die Bildungsmöglichkeit gesetzmäßiger Verwachsungen durch Aneinanderhaften fertiger Kristalle im Wachstumsprozesse wird experimentell bestätigt.

2. Außer den früher bekannten parallelen Verwachsungen und Zwillingen nach dem Spinellgesetz ist für den Alaun ein neues Verwachsungsgesetz nach den Würfel- und Oktaederflächen und nach der ihnen gemeinsamen Kante [110] konstatiert.

3. Es ist eine Methode objektiver Schätzung der Verwachsungsgesetzmäßigkeiten durch Vergleich der berechneten Wahrscheinlichkeit der gegebenen gesetzmäßigen Verwachsung mit der Zahl der beobachteten Fälle ausgearbeitet worden.

4. Alle möglichen Fälle von gesetzmäßigen Verwachsungen werden für den Alaun theoretisch abgeleitet.

5. Es wird eine Vorstellung vom Mechanismus des Aneinanderhaftens der Kristalle gegeben. L. Royers Theorie der Epitaxie der Kristalle verschiedener Stoffe wurde für die Verwachsung von Kristallen ein und desselben Stoffes erweitert.

Literatur.

1. G. G. Laemmlein, Über gesetzmäßige Verwachsungen der Porphyreinsprenglinge im Quarz aus Samschwildo. (Russisch.) C. r. Ac. Sc. USSR **1930**, S. 709.
2. P. Gaubert, Sur la production artificielle de la macle des spinelles dans les cristaux d'azotate de plomb. Bl. Soc. min. France **29**, 431. 1896.
3. C. Viola, Grundzüge der Kristallographie. Leipzig 1904, S. 240.
4. C. Viola, Beitrag zur Zwillingsbildung. Z. Krist. **36**, 239. 1902.
5. A. Johnsen, Untersuchungen über Kristallzwillinge und deren Zusammenhang mit anderen Erscheinungen. N. Jb. Min. **23**, 237. 1907.
6. P. Groth, Chemische Krystallographie. Leipzig 1908, **2**, 565.
7. J. S. Presl, Nerostopis čili mineralogia. Praze 1837, S. 267.
8. W. Haidinger, On the regular Composition of crystallized Bodies. Edinb. J. Sc. **1**, 57. 1824.
9. P. Semjatschensky, Studien über Kristallogenese. (Russisch.) Mém. Acad. Sci. Russie, 1909.
10. A. Polis, Über die kubischen Alaune und die Akkommodation der Chromalaune. Ber. Dtsch. chem. Ges. **1880**, I, 360.
11. v. Foullon, Kristallogenetische Beobachtungen. Verh. geol. Reichsanst., Wien **1881**, 140.
12. A. Schubnikow und B. Brunowsky, Über die Natur der Vizinalflächen des Oktaeders des Aluminiumalauns. Z. Krist. **77**, 337. 1931.
13. W. Butzlaff (Unvollendete Arbeit. Kiel 1913—1914). Z. Krist. 1931, Ref. III. R. 327.
14. V. Goldschmidt, Über nicht-parallele Verknüpfung der Kristallpartikel. Z. Krist. **29**, 361. 1898.
15. V. Goldschmidt, Über Heterozwillinge und einachsige Verwachsungen. Z. Krist. **43**, 582. 1907.
16. G. Friedel, Leçons de cristallographie. Paris 1926, S. 425.
17. G. Friedel, Sur les macles du quartz. Bl. Soc. min. France **46**, 79. 1923.
18. L. Royer, Recherches expérimentelles sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'èspeces différentes. Bl. Soc. min. France **51**, 7. 1928.

Leningrad, Mineralogisches Institut der Akademie der Wissensch. USSR.

Eingegangen den 6. November 1932.

Einfache Kohäsionsversuche.

IV. Messungsversuche der Spaltbarkeit bei Bleiglanz.

Von

H. Tertsch in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die früher beschriebenen Messungsversuche der Spaltung von Steinsalz[1]) verfolgten einerseits den Zweck, im Experiment die verschiedenen Spaltarten zahlenmäßig zu erfassen, anderseits dabei die besonderen Eigenheiten der Steinsalzspaltung festzustellen. Es lag nun nahe, an einem Minerale, das einen dem Steinsalz ganz entsprechenden, gittermäßigen Aufbau und die gleiche Spaltbarkeit besitzt, Untersuchungen gleicher Art anzustellen, um zu ermitteln, was von den Spaltungsresultaten des Steinsalzes eine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann, was dagegen als Sondereigenschaft diesem Mineral allein zugehört.

Es sei gleich vorweggenommen, daß die drei bei Steinsalz unterschiedenen Spaltarten der Schlag-, Druck- und Zugspaltung sich auch in der gleichen Art bei Bleiglanz ergeben und daß auch hier wieder die Zugspaltung durch ihre ganz unglaubliche Unempfindlichkeit bezüglich der richtigen Lage der Schneide gegenüber der Spaltspur auffällt. Auch die Beziehungen der aufgewendeten Spaltenergie zur Dicke der gespaltenen Platte sind jenen bei Steinsalz durchaus gleichartig. Gleichwohl finden sich einige Abweichungen im Verhalten des Bleiglanzes gegenüber dem Steinsalz, welche zum mindesten deutlich machen, daß auch die quantitative Verfolgung des Gitterbaues des Kristalls und der dabei zu erwartenden elektrischen Ladungsverhältnisse der einzelnen Trennungsebenen noch immer nicht ausreichen, um ein vollständig klares Bild des Spaltungsvorganges zu geben[2]). Die Kristallspaltung erweist sich als ein überaus komplizierter Vorgang, für den die grundlegenden Erscheinungen erst noch zahlenmäßig festzustellen sind. So wenig man also nach den bisher gewonnenen Erfahrungen hoffen

1) Vgl. Z. Krist. I. 74, 476. 1930; II. 79, 53. 1931; III. 81, 264. 1932.

2) Herr Prof. Dr. Smekal (Halle) hatte die Liebenswürdigkeit, mich brieflich auf die hier auftretenden Deutungsschwierigkeiten im statisch-gittertheoretischen Sinne aufmerksam zu machen. Ich möchte ihm hierfür auch an dieser Stelle noch besonders danken.

darf, jetzt schon das Problem der Kristallspaltung restlos erfassen zu können, so wichtig erscheint es anderseits, ein möglichst umfangreiches Beobachtungs- und Messungsmaterial zusammenzutragen, um wenigstens die ersten tatsächlichen Grundlagen zu schaffen, auf denen dann jeder Deutungsversuch aufgebaut werden muß. Deshalb sollen diese Spaltungsmessungen noch an anderen Mineralen mit den gleichen Methoden fortgeführt werden.

Bezüglich der hierbei angewendeten Untersuchungsformen sei auf die eingangs erwähnten drei Berichte (besonders auf I) hingewiesen. Der bisher verwendete Spaltapparat wurde unverändert beibehalten.

Allgemeines über die verwendeten Bleiglanzkristalle. Die ungewöhnlich leichte Art, in der sich Bleiglanzkristalle schon durch einen schwachen Schlag spalten lassen, ließ gute Vergleichsversuche mit dem Steinsalz erwarten. Dem war aber nicht so. Zunächst war es mir nicht gelungen, einwandfreie Bleiglanzstufen jener Grobspätigkeit zu erhalten, die bei Steinsalz so oft zu beobachten ist. Während bei diesem Spaltflächen selbst von einigen wenigen Quadratzentimetern nichts allzu Seltenes waren, lieferten auch die besten, mir zugänglichen und aus einer großen Zahl ausgewählten Bleiglanzstufen fast nie einheitliche Spaltflächen die einen Quadratzentimeter erreichten. Meistens ging die Größe dieser Flächen nicht über $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ cm^2 hinaus. Der Bleiglanz erwies sich überhaupt sehr viel unruhiger in der Kristallbildung als das Steinsalz. Abgesehen davon, daß Kleinkörnigkeit bei ihm viel weiter verbreitet ist, zeigen sich auch größere Kristalle im einzelnen vielfach mechanisch gestört, was wohl mit der bekannten Translationsfähigkeit des Bleiglanzes nach [110] zusammenhängt, z. T. wohl auch eine Erscheinung hypoparalleler Verwachsung ist. So mußte ein großer Teil des sonst sehr schön aussehenden Materiales als gänzlich unbrauchbar ausgeschaltet werden und selbst das geringe, ausgelesene Material bewies bei Vornahme der Spaltungsmessungen nur zu oft noch seine innere Unbrauchbarkeit. Dabei war es nicht so wie bei Steinsalz möglich, die ausgesuchten Platten noch optisch zu überprüfen, wodurch die Unsicherheit in der Verwendbarkeit des spärlichen Materiales noch gesteigert wurde.

Selbstverständlich blieb alles Material, das sich bei möglichst sorgfältiger Überprüfung nicht als einheitlich erwies, völlig unberücksichtigt. Immerhin gelang es doch, für einige hundert Versuche brauchbares Material zu gewinnen. Auch ergaben die ausgeführten Versuchsreihen, daß die bei dem Steinsalz gewohnten großen Spaltplatten zu verwendbaren Versuchsserien durchaus nicht unerläßlich sind.

Die Versuche am Steinsalz hatten zwei Fragen offen gelassen: 1. Welche Unterschiede finden sich in den Messungen bei Kristallen verschiedener Fundorte, 2. ist die gittertheoretisch gegebene Beziehung der Würfel- zur Dodekaëderfläche bei allen Mineralen gleicher Struktur dieselbe?

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit Bleiglanzstufen von drei Fundorten vorgenommen. Zwei hiervon, jene aus »Neu-England« und von »Rodna (Oradna), Siebenbürgen« (Naturhist. Mus. A K 530) verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Hofrates Dr. H. Michel, wofür ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche. Die dritte Stufe, von »Salchendorf, Siegerland«, erwarb ich im Mineralienkontor A. Berger in Mödling bei Wien.

Die äußerlich sehr hübsch aussehende Stufe aus Neu-England erlaubte nur ganz wenige Messungen und mußte daher ausgeschieden werden. Es war ein etwa 6 cm im Durchmesser haltender Knollen reinen Bleiglanzes, sehr wirrkörnig mit bestenfalls $\frac{1}{2}$ cm² großen Spaltflächen. Die unregelmäßige Verwachsung ließ nur wenige brauchbare Platten herausschälen, und selbst diese zeigten bei der Spaltung größtenteils, daß sie hypoparallele Verwachsungen kleinerer Körner waren, so daß meist ein Zerfall oder eine Zertrümmerung, aber keine brauchbare Spaltung erfolgte. Soweit Messungen möglich waren, hielten diese sich in den gleichen Grenzen wie jene der anderen Stufen, so daß zum mindesten sichergestellt werden konnte, daß keine grundsätzlichen Abweichungen vom Verhalten der übrigen Bleiglanze zu beobachten seien.

Die Stufe von Rodna (Oradna) war etwa faustgroß, ziemlich einheitlich, grobspätig, dabei allerdings nur in kleineren Teilen der Spaltflächen wirklich einwandfrei. Die Teile mit erkennbaren Unregelmäßigkeiten irgendwelcher Art wurden ausgeschieden. Das Stück war stark mit Blende und Pyrit durchwachsen, wodurch die Gewinnung größerer Platten fast gänzlich verhindert wurde. Wunderschön aussehende Kristallteile erwiesen sich als Umhüllung eines Kernes von Blende oder Pyrit und waren daher unbrauchbar. Die Kristalle traten als Würfel mit ziemlich großen Oktaëderflächen auf, wobei aber die (100) immer noch vorherrschte. Deutliche Zwillingsbildung war nicht zu erkennen, dagegen vielfach hypoparallele Verwachsung.

Bot schon die schöne Stufe von Rodna bedeutende Schwierigkeiten bei der Auswahl brauchbaren Materiales, so steigerten sich diese bei der dritten Stufe mit dem Fundort »Pfannenberger Einigkeit, Salchendorf bei Siegen, Westfalen« noch ganz besonders. Die

Stufe hatte die Größe einer Kinderfaust und bildete eine Gruppe größerer, oberflächlich etwas rauh aussehender Kristalle, bei denen das Kuboktaeder entwickelt war, manchmal das Oktaëder sogar schon überwog. Spärlich durchwachsen mit Pyrit, sehr unruhig im Aufbau, waren die einzelnen Kristalle nur an der Oberfläche in größeren Formen entwickelt, zerfielen dagegen im Innern in ein Gewirre verhältnismäßig kleiner Körner. Das Herausschälen geeigneter Teile wurde dadurch vielfach unmöglich. Immerhin konnte so viel verwendbares Material gewonnen werden, daß entsprechende parallele Messungsreihen im Vergleich mit den Messungen am Rodna-Material durchgeführt werden konnten.

Damit war also die Möglichkeit gegeben, den allfälligen Einfluß geänderter Entstehungsbedingungen (verschiedener Fundorte) messend zu verfolgen.

Die beim Steinsalz mehrfach und ziemlich ausführlich vorgenommenen Versuche, den Einfluß des Schneidenabstandes von der freien Kante der Spaltplatte bei der Schlag- und Druckspaltung, oder jenen der Breite der Tischspalte bei der Zugspaltung zu ermitteln, wurden hier nicht wiederholt. Einerseits waren die bei Steinsalz wahrgenommenen Beeinflussungen nicht allzu bedeutungsvoll, auch nicht immer eindeutig genug, vor allem aber machte die Kleinheit des bei Bleiglanz zur Verfügung stehenden Materiales (5—10 mm Kantenlänge) derartige Versuche kaum ausführbar. Auch war viel zu wenig gut verwendbares Material vorhanden, als daß mehrere Parallelreihen hätten durchgemessen werden können.

Was die Frage der Beziehung zwischen der Würfelspaltung und einer allfälligen Zerteilung nach dem Rhombendodekaëder betrifft, so bot der Bleiglanz hierin eine besondere Überraschung. Die Tatsache, daß [110] als Translationsrichtung bekannt ist und am Bleiglanz reichlich nach Bauer und Mügge durch Translationen nach [110] erklärbare Fältelungen, Streifungen, Aufwölbungen usw. auftreten, hätten erwarten lassen, daß die [110] oder die dazu normale (110) sich auch in den Kohäsionsversuchen bemerkbar machen würden. Aber alle Versuche, in irgendeiner Form nach (110) zu spalten, mißlangen vollständig. Bei der Schlag- und Druckspaltung, wo mit Rasierklingenschneiden gearbeitet wurde, ließen sich die Schneiden allmählich in den Kristall eintreiben, als bestünde dieser aus Holz oder Ton. Während bei einer wirklichen Spaltung das Stück in der Spaltrichtung nach einer bestimmten Zahl von Spaltschlägen oder bei entsprechendem Druckgewicht auseinandergeht, ohne daß das Messer durch das ganze Stück hindurchgegangen wäre, war das bei diesen Versuchen nie der Fall. So tief das

Messer nach (110) eindrang, soweit ist ein Teil des Kristalles abgetrennt und wird dann gelegentlich nach der horizontal liegenden Würfelfläche abgequetscht, wenn das Stück nicht schon vorher völlig in Trümmer ging, wobei das Zerbröckeln ausschließlich nach den Würfelflächen und nie nach anderen Kristallflächen erfolgte.

Dieses Mißlingen jeden Versuches einer (110)-Spaltung oder -Trennung steht im schärfsten Gegensatze zu den Erfahrungen am Steinsalz. Bei der Gleichheit des Gitterbaues von Steinsalz und Bleiglanz ist diese Tatsache ganz unverständlich. Selbst wenn man die Größe der einzelnen Gitterbausteine (Ionenradien!) in Betracht zieht, ist durchaus nicht klar zu ersehen, wie dadurch die Kohäsion eindeutig zu beeinflussen wäre. Für die Ionenradien gelten nach Goldschmidt (Oslo 1926) die Werte: $Na = 0{,}98$ Å, $Cl = 1{,}81$ Å (Verhältnis 1 : 2), dagegen: $Pb = 1{,}32$ Å, $S = 1{,}74$ Å (Verhältnis 3 : 4). In ganz groben Umrissen könnten die Bausteine bei Bleiglanz als ungefähr gleich groß gelten, wogegen sie bei Steinsalz starke Größenunterschiede zeigen. Bleiglanz sollte also gerade den theoretisch aus der Struktur gewonnenen Vorstellungen[1]) eher folgen, als Steinsalz, doch ist das Gegenteil der Fall. Es scheint also wirklich, als käme es »nicht so sehr auf die Ladungsverhältnisse längs der Reißflächen als auf die räumliche Orientierung und Verteilung der Kristallbaufehler an ... Gleichheit des Gitterbaues bedingt aber keineswegs Gleichheit der Kristallbaufehler, besonders wenn letztere durch spezifische Fremdatome stark beeinflußt sind.«[2]) Nach Smekal wäre der Spaltvorgang dynamisch zu verstehen, »ausgehend von meist oberflächlich gelegenen Kristallbaufehlern«. Sind nur die Würfelflächen die bevorzugten Reißflächen, dann könnte das Reißen nach (110) nur dadurch erfolgen, daß die Rhombendodekaëderflächen aus submikroskopisch feinen Würfelstufen zusammengesetzt erscheinen. Dann würde aber jede Verunreinigung eine (110)-Spaltung sehr unwahrscheinlich machen. Es ist nicht zu leugnen, daß die natürlichen Bleiglanze reichlich durch alle möglichen Fremdstoffe verunreinigt sind, die, mögen sie quantitativ noch so gering sein, doch durch die Störung des Gitterbaues und durch Beeinflussung der Lage der Smekalschen »Lockerstellen« die Kohäsionsverhältnisse ganz außerordentlich abzuändern vermögen.

Ohne deshalb die vermutete Abhängigkeit der Spaltung von den Ladungsverhältnissen des Gitterbaues zu verwerfen, muß doch zugegeben werden, daß gerade das abweichende Verhalten des Bleiglanzes bezüglich der Dodekaëderspaltung zu dem Schlusse zwingt, daß noch

1) Vgl. Z. Krist. 81, 275. 1932.
2) Aus einem Briefe von Prof. A. Smekal.

andere, bisher nicht deutlich erkennbare Einflüsse das Bild des Spaltungsvorganges zu verändern vermögen. Es wird immer deutlicher, daß es notwendig wäre, eine klare, zwingende Vorstellung über die Art und Verteilung der oft genannten »Lockerstellen« zu gewinnen, ehe das Spaltproblem als Ganzes eine Klärung finden kann.

Schlagspaltung. Die Einrichtung für die Schlagspaltung wurde in I, S. 484, bzw. II, S. 61ff. beschrieben. Alle Versuche wurden mit 2 mm Abstand der Schneide von der freien Plattenkante angestellt. Schon die allerersten Versuche ließen erkennen, daß der notwendige Energieaufwand für die Spaltung hier sehr viel geringer ist als bei Steinsalz. Eine Fallhöhe von 5 cm bei 10 dkg Fallgewicht war überhaupt ausgeschlossen, man mußte bis auf 1 cm (!) Fallhöhe herabgehen, um halbwegs deutliche Zusammenhänge zwischen Plattendicke und Zahl der Spaltschläge zu erzielen. Die überaus einfachen Beziehungen zwischen Abänderung der Fallhöhe und Zahl der Spaltschläge (vgl. II, S. 69) ermöglichen auch einen zahlenmäßigen Vergleich mit der Steinsalz-Schlagspaltung.

Aber selbst bei so geringer Fallhöhe war die Verwendung eines 10 dkg-Fallgewichtes noch recht ungünstig. Das zeigte sich bei einer größeren Versuchsreihe am Bleiglanz von Rodna, die im Schaubild ein sehr unschönes Streufeld bedeckt (vgl. in Fig. 1 die mit × bezeichneten Ergebnisse). Lägen nicht recht bezeichnende Versuchsergebnisse bei der Würfelspaltung des Steinsalzes vor, so wäre wohl aus den vorliegenden Bleiglanzmessungen kaum eine klare Gesetzmäßigkeit zu erkennen gewesen. Die Grenzen des Streufeldes liegen sehr weit auseinander (ungefähr 1 : 5), obwohl von weit über 100 Messungen nur 56 zur Auswertung gelangten und davon wieder die sechs größten bzw. kleinsten Werte gestrichen wurden. Immerhin ist die Abweichung von einer linearen Beziehung zwischen Plattendicke und Zahl der Spaltschläge unverkennbar und läßt sich noch am leichtesten durch eine quadratische Beziehung der genannten Größen wiedergeben: Zahl der Spaltschläge $(Z) = a \cdot d^2$ (Quadrat der Plattendicke). Aus den verschiedenen Werten für a, die sich aus den Versuchsdaten leicht errechnen lassen, wurde dann in der üblichen Weise der Mittelwert bestimmt und zur Eintragung einer Mittelwertskurve verwendet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind:

Maximum: $Z = 0{,}076\, d^2$, Mittel: $Z = 0{,}038\, d^2$, Minimum: $Z = 0{,}015\, d^2$.

Dieses ungewöhnlich ungünstig aussehende Streubild und die bei den Versuchen gewonnenen Einzelerfahrungen legten den Gedanken nahe, auch noch das Fallgewicht herabzusetzen, um eine größere An-

schmiegsamkeit an die Kohäsionsenergien von Platten verschiedener Dicke zu erzielen. Nach der Überlegung, daß die aufgewendete Fallenergie $= \frac{mv^2}{2} = mgh$ ist, wobei m die Maße des Fallgewichtes und h die Fallhöhe bedeuten, müßte ein halb so großes Fallgewicht zur Überwindung einer gegebenen Kohäsionsenergie die doppelte Zahl von Spaltschlägen erwarten lassen. Bei Veränderung der angewendeten Fallhöhe war diese vermutete Beziehung zahlenmäßig mit aller Schärfe bestätigt worden (II, S. 69), doch ergaben die Versuche mit geändertem Fallgewicht diese Gesetzmäßigkeiten leider nicht in der erwarteten Weise.

Eine zweite Versuchsreihe an Rodna-Bleiglanz erfolgte mit 1 cm Fallhöhe, aber nur mit 5 dkg Fallgewicht. Von 48 brauchbaren Versuchen wurden die sechs größten und die sechs kleinsten Werte (also 25%!) gestrichen. Die Auswertung der restlichen Versuche ergab:

Maximum: $Z = 0{,}318\, d^2$, Mittel: $Z = 0{,}122\, d^2$, Minimum: $Z = 0{,}054\, d^2$.

Rechnet man die Schlagspaltungsergebnisse der ersten Versuchsreihe um (Multiplikation der a-Werte mit 2), so ergibt sich:

Maximum: $Z = 0{,}152\, d^2$, Mittel: $Z = 0{,}076\, d^2$, Minimum: $Z = 0{,}030\, d^2$.

Die erwartete, auch nur gröbst angenäherte Übereinstimmung läßt also sehr viel zu wünschen übrig. Dabei fällt noch auf, daß das Streufeld der zweiten Versuchsreihe noch häßlicher ist als jenes der ersten, obwohl mit äußerster Sorgfalt gearbeitet und ein Viertel der verwendeten Messungen als Extremwerte gestrichen worden war. Die Streufeldgrenzen verhalten sich wie 1 : 6 (!). In der Fig. 1 sind die charakteristischen Kurven für die erste Versuchsreihe gestrichelt, für die zweite Serie ausgezogen dargestellt. Mit ○ sind die Messungsergebnisse der 2. Serie eingetragen.

Es fragt sich, ob derartige Ergebnisse noch als »Messung« bewertet werden dürfen, bzw. was gerade bei Bleiglanz die Schlagspaltung in ihrer Überprüfung so besonders stört. Für die zweite Frage lassen sich einige Beobachtungen anführen. Oft und oft wurde bei einem kaum nennenswerten Energieaufwand schon eine Spaltung erzielt, wohl wegen Baufehler größeren Umfanges, vielleicht auch wegen Störungen des Gitterbaues durch die Lösungsgenossen. Manchmal zerfiel das Stück parallel zur erzielten Spaltung an anderer Stelle nochmals, obwohl es dort gar nicht beansprucht worden war, nur infolge der Erschütterungen durch die Spaltschläge. Es handelt sich offenkundig um Unstimmigkeitsflächen, die im Kristallbau andersartig nicht zu erkennen waren und sich erst bei

der Spaltbeanspruchung bemerkbar machten. Gegenüber dem Steinsalz scheinen im Bleiglanz solche vorgebildete Zerfallsflächen viel häufiger aufzutreten und dürften wohl mit den Ver- und Durchwachsungen mit

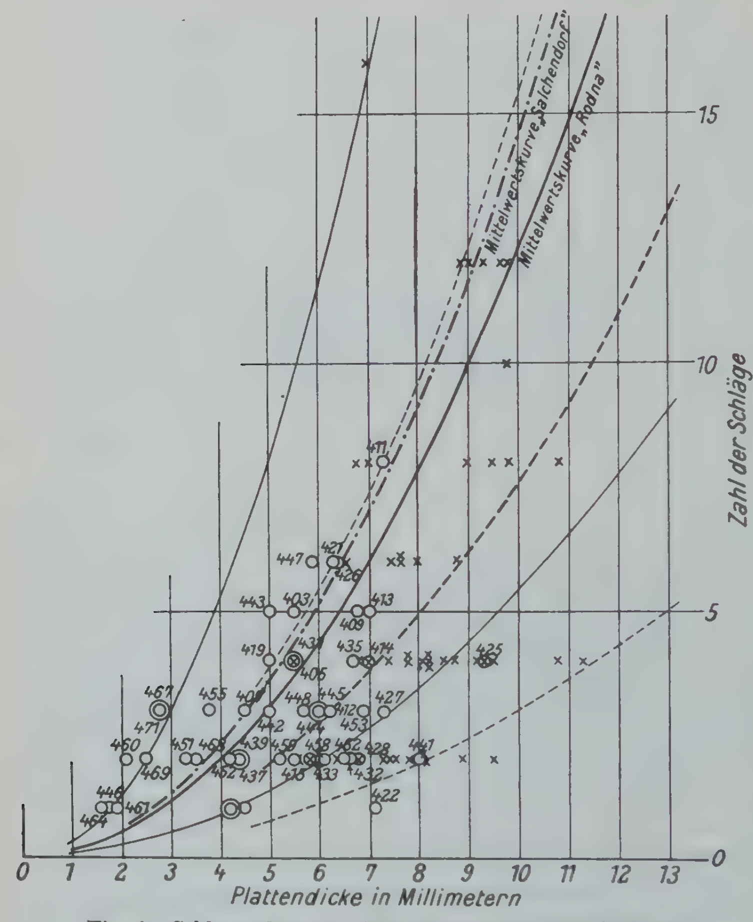


Fig. 1. Schlagspaltung (5 dkg Fallgewicht, 1 cm Fallhöhe).

Rodna I: gestrichelte Kurven; umgerechnete Messungswerte . . . . ×
Rodna II: ausgezogene Kurven; Messungswerte . . . . ○
Salchendorf: Mittelwertskurve allein, strichpunktiert.

fremden Mineralen in Zusammenhang stehen. Gelegentlich erwiesen sich solche Flächen besonders leichten Zerfalles leicht getrübt, als wären entlang diesen Flächen schon Zersetzungserscheinungen vor sich gegangen. Wo dies deutlich zu erkennen war, unterblieb natürlich die

Auswertung, doch ist nicht abzuweisen, daß solche vorgebildete Zerfallsflächen auch in Stücken waren, die sich nicht durch äußere Merkmale als solche verrieten. Damit würden die besonders niederen Werte verständlich.

Die besonders hohen Spaltwerte sind wohl auf die überaus große Empfindlichkeit der Spaltstücke gegen die richtige Auflage der Schneide nach der Würfelflächenspur bedingt. Auch die sorgfältigste Auflagerung hindert nicht, daß bei dem schon in den Steinsalzversuchen beobachteten elastischen »Springen« der Spaltplatte unter der Messerschneide bei den einzelnen Spaltschlägen eine Fehlorientierung einreißen kann, die dann praktisch die Spaltung unmöglich macht, oder um ein beträchtliches Vielfache erschwert. Dabei darf man nicht etwa an eine Fehllagerung um einzelne Grade denken. Schon 1° Fehllage verhindert überhaupt jeden Versuch einer Schlagspaltung. Schon Bruchteile von Graden genügen, die notwendigen Energien zu außergewöhnlichen Höhen aufschnellen zu lassen. Der Bleiglanz scheint hierin ganz besonders empfindlich zu sein und besonders leicht im Rückprall zu »springen«.

Dienen alle diese beobachteten Tatsachen auch einigermaßen dazu, die besonders häßlichen Streufeldformen bei der Schlagspaltung des Bleiglanzes zu verstehen, so bieten sie doch gar keine Handhabe, die Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen mit 10 dkg und 5 dkg Fallgewicht zu erklären. Ich bin nicht imstande zu sagen, ob es sich hier um zufällige Unterschiede in den beiden Versuchsreihen handelt, oder ob die Abänderung des Fallgewichtes noch eine theoretisch nicht beachtete Änderung der Versuchsergebnisse zur Folge hat. Aus den Messungen ergibt sich immerhin, daß die Abweichungen noch innerhalb der weitgesteckten Fehlergrenzen der Untersuchungen liegen. Wahrscheinlich kommt man für Rodna den wirklichen Schlagspaltungsverhältnissen am nächsten, wenn man das charakteristische Streufeld durch die Maximalkurve der ersten Messungsreihe (in Fig. 1 gestrichelt) und die Minimalkurve der zweiten Messungsreihe (in Fig. 1 ausgezogen) begrenzt. Irgendeine Zusammenziehung der Mittelwertskurven erscheint mir aber mangels umfangreicherer Versuchsreihen (wofür kein Material mehr vorliegt) nicht zu rechtfertigen.

Überaus interessant sind im Vergleich dazu die Versuchsergebnisse am Bleiglanz von Salchendorf. In der üblichen Weise untersucht und ausgewertet (1 cm Fallhöhe, 5 dkg Fallgewicht) erhält man unter genauester Auslese des verläßlichen Materiales:

Maximum: $Z = 0{,}260\, d^2$, Mittel: $Z = 0{,}143\, d^2$, Minimum: $Z = 0{,}071\, d^2$.

Hier ist die Streufeldbegrenzung am günstigsten (1 : 4). Die Mittelwertskurve schließt sich recht nahe an jene der zweiten Versuchsreihe von Rodna an (0,143 gegen 0,122). In der Fig. 1 ist diese Kurve strichpunktiert eingetragen. Von einer Eintragung auch der Extremkurven von Salchendorf wurde im Interesse der Klarheit und Übersichtlichkeit des Schaubildes Abstand genommen. Nach dem Vergleich der beiden mit 5 dkg Fallgewicht erzielten Versuchsergebnisse scheint es, als ob durch die Änderung des Fallgewichtes irgendeine tiefer greifende, nicht einfach zahlenmäßig erfaßbare Abänderung der Versuche einträte. Vergleicht man bloß die Ergebnisse von Rodna (2. Serie) mit Salchendorf, dann darf man wohl sagen, daß sich die Bleiglanz-Schlagspaltung bei diesen grundverschiedenen Fundorten als durchaus gleich, fast als zahlenmäßig übereinstimmend erweist, wobei natürlich das Hauptgewicht auf die Mittelwertskurven zu legen ist.

Druckspaltung. Wesentlich günstiger waren die Messungen der Druckspaltung. Die ruhige Belastung der Spaltplatten, die Unmöglichkeit einer Lagenveränderung halfen zusammen, um die Möglichkeiten von Fehlbestimmungen viel stärker einzudämmen als bei der Schlagspaltung. Wieder wurde die Spaltschneide in 2 mm Abstand von der freien Kante des Spaltstückes angesetzt und auf eine sorgfältige Justierung der Platte gegenüber der Schneide Wert gelegt.

Genau wie bei Steinsalz fand sich eine einfach lineare Beziehung zwischen der Plattendicke und der Höhe des aufgewendeten Druckes (Gewichtes). Gewicht $(G) = m \cdot d$ (Dicke der Platte). Für Rodna ergaben sich folgende charakteristische Werte:

Maximum: $G = 0{,}72\,d$, Mittel: $G = 0{,}47\,d$, Minimum: $G = 0{,}22\,d$.

In der gleichen Weise bestimmt, ergibt die Druckspaltung für den Bleiglanz von Salchendorf folgende Werte:

Maximum: $G = 0{,}650\,d$, Mittel: $G = 0{,}414\,d$, Minimum: $G = 0{,}222\,d$.

Auch hier erweisen sich die beiden Versuchsreihen mit Bleiglanz verschiedener Herkunft praktisch als durchaus gleich. In der Fig. 2 sind die Messungswerte der Druckspaltung von Rodna-Bleiglanz und die zugehörigen Kurven (ausgezogen) eingetragen und gleichzeitig (gestrichelt) auch die charakteristischen Kurven für die Druckspaltung an Salchendorf-Bleiglanzen.

Daß auch hier, wie bei Steinsalz, die Druckspaltung explosionsartig erfolgt, ganz im Gegensatz zu der ruhig verlaufenden Schlagspaltung, scheint wieder darauf hinzudeuten, daß die Druckspaltung einem Zer-

platzen des Kristalls von innen entspricht, ein Vorgang, der sich grundsätzlich von jenem der Schlagspaltung unterscheidet[1]).

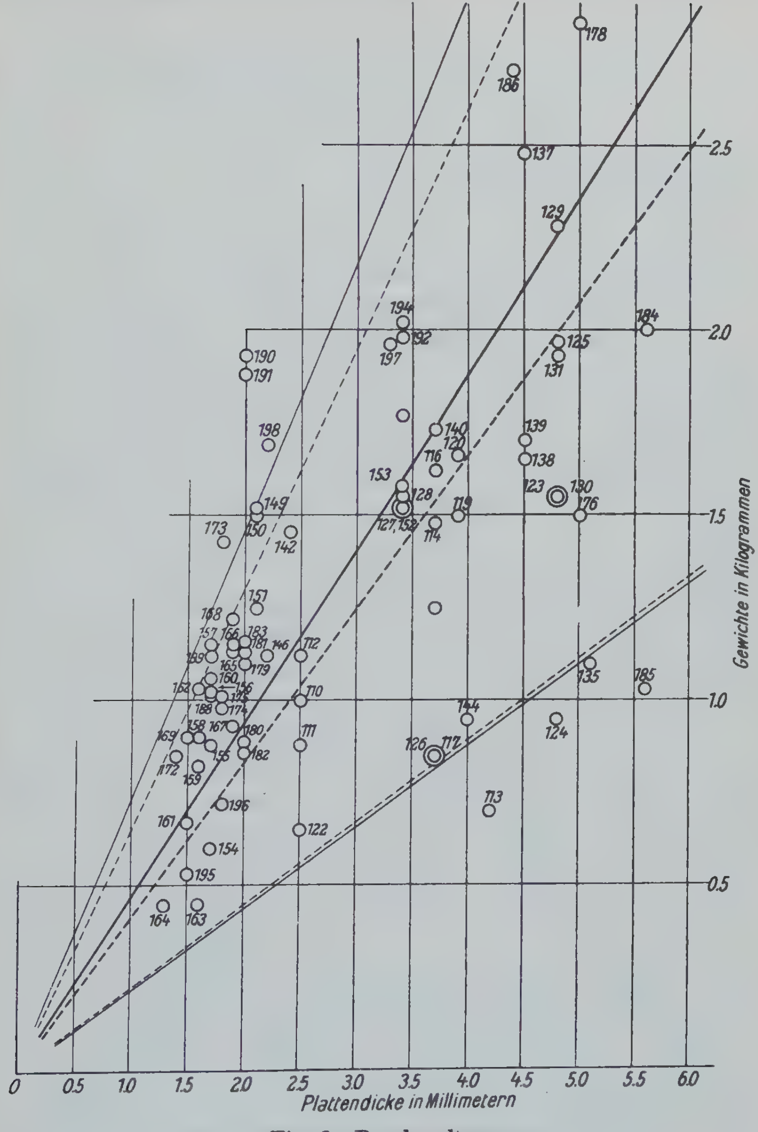


Fig. 2. Druckspaltung.

Rodna: Messungswerte . . . . ○; ausgezogene Kurven.
Salchendorf: gestrichelte Kurven.

1) Vgl. Tertsch, Z. Krist. 81, 275. 1932.

Bezüglich des Einflusses einer allfälligen Fehllage der Schneide auf das Spaltungsergebnis ist wieder zu betonen, daß schon sehr geringe Fehllagen (1°) eine glatte Spaltung verhindern. Wenn eine Zerteilung eintrat, war es ein völliger Zerfall, wobei allerdings die kleinen Trümmer von Würfelflächen begrenzt waren, die aber ebensogut parallel wie auch senkrecht zu der im Versuch eingespannten Würfelfläche lagen. Wie die Schlagspaltung zeigte sich auch die Druckspaltung als überaus empfindlich gegen Fehllagen der Spaltschneide.

Zugspaltung. Hierzu werden bekanntlich die zu spaltenden Platten über eine Spalte des Tisches hohl gelegt. Entsprechend dem in allen vorangegangenen Versuchen benützten Schneidenabstand von 2 mm sollte eigentlich die Tischspalte 4 mm breit sein. Um aber bei den leider nur zu kleinen Spaltplatten doch noch eine ausreichend sichere Auflagerung auf den Rändern der Tischspalte zu ermöglichen, wurde die Spalte nur 3 mm breit gemacht und mit dieser Breite sämtliche Zugspaltungsversuche am Bleiglanz ausgeführt. Auch hier verboten es die geringe Größe der brauchbaren Platten und der Mangel an genügendem, schönen Material, Serien mit verschiedener Tischspaltenbreite zu untersuchen.

Während bei den Schlag- und Druckspaltungsversuchen rund mehr als doppelt so viele Versuche durchgeführt wurden als sich später als brauchbar für die weitere Auswertung erwiesen, war das bei der Zugspaltung nicht der Fall. Offenkundig ist die Unempfindlichkeit der Zugspaltung gegen allfällige Fehllagen der Keilschneide die Ursache für dieses günstige Verhalten bei den Versuchen. Auch hier verbot es der Mangel an Versuchsmaterial, Reihen mit absichtlichen Fehllagen der Schneide durchzuführen, doch beweist die erwähnte, auffallend große Zahl verwertbarer Versuche, daß selbst weitgehende Fehllagen an den Versuchsergebnissen der Zugspaltung nichts ändern.

Als Schneide wurde ausschließlich eine 60grädige Keilschneide verwendet, da sich nach den Erfahrungen am Steinsalz für die Zugspaltung Keilschneiden besser eignen als Messerschneiden.

Das Streufeld zeigt einen parabolischen Charakter wie bei der (110)-Spaltung des Steinsalzes. Die Versuche, die Messungswerte in ein Streufeld kubischer Parabeln einzuschließen, wie sich das bei der Würfelspaltung des Steinsalzes als brauchbar erwies, liefert keine, sich leicht den Versuchsergebnissen anschmiegende Umgrenzung des Streufeldes. Es wurde also zur Berechnung der Grenz- und Mittelwertskurven die Beziehung: Gewicht $(G) = b \cdot d^2$ (Quadrat der Plattendicke) zugrundegelegt.

Für Rodna ergeben sich daraus folgende charakteristische Kurvenwerte für das Streufeld:

Maximum: $G = 0{,}29\ d^2$, Mittel: $G = 0{,}20\ d^2$, Minimum: $G = 0{,}11\ d^2$.

Die Vergleichsversuche am Bleiglanz von Salchendorf ergaben:

Maximum: $G = 0{,}33\ d^2$, Mittel: $G = 0{,}20\ d^2$, Minimum: $G = 0{,}11\ d^2$.

Dank der geringen Empfindlichkeit dieser Spaltungsart und des dadurch bedingten ruhigeren Versuchsverlaufes ist die Übereinstimmung geradezu verblüffend.

In der Fig. 3 sind wieder die Versuchsergebnisse für die Rodnaserie mit ihren Kurven (ausgezogen) und daneben die einzige abweichende Kurve der Salchendorfserie (gestrichelt) eingetragen.

Folgerungen und Vergleich mit Steinsalz. Die in ihren Zahlenwerten mitgeteilten Ergebnisse beweisen (wenigstens für den Bleiglanz) einwandfrei, daß die Bleiglanze verschiedener Herkunft und wohl auch verschiedener Bildungsbedingungen, sich in der Spaltbarkeit praktisch völlig gleich verhalten. Bei allen drei Spaltarten sind die Ergebnisse derart, daß die allenfalls beobachteten zahlenmäßigen Unterschiede durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der angewendeten Messungsmethoden liegen. Die stärksten Abweichungen zeigt die Schlagspaltung, aber auch hier nur dann, wenn man die Reihe mit 10 dkg Fallgewicht als rechnerisch durchaus vergleichbar mit den Werten für ein Fallgewicht von 5 dkg ansieht, eine Meinung, die vielleicht doch nicht als so sicher erwiesen gelten kann.

Aus der Gleichheit der Ergebnisse trotz verschiedener Herkunft darf man wohl folgern, daß die Spaltung ausschließlich vom Feinbau des Minerales abhängt, nicht aber, so wie Wachstum und Tracht, wesentlich durch äußere Umstände beeinflußbar ist. Schon Bravais hat aus dem gleichen Grunde zwar einen sehr engen Zusammenhang zwischen Spaltung und Struktur, nicht aber zwischen Spaltung und Tracht bzw. Tracht und Struktur erwartet.

Sehr interessant ist der Vergleich mit der Steinsalzspaltung, wobei freilich nur die Würfelspaltung herangezogen werden kann, da ja für Bleiglanz eine Dodekaëderspaltung durchaus unausführbar blieb.

Da der Abstand der Schneide vom freien Rand der Spaltplatte keine sehr wesentliche Bedeutung hat, darf man wohl die Steinsalzmessungen mit 3 mm Schneidenabstand ohne weiteres mit den Bleiglanzmessungen mit durchgehends 2 mm Schneidenabstand vergleichen. Auch die Tatsache, daß sich die Gesetze der Abhängigkeit der Spaltergebnisse von der verwendeten Plattendicke d bei Steinsalz und Bleiglanz als die

gleichen erwiesen, erleichtert den zahlenmäßigen Vergleich ganz außerordentlich. Nur bei der Zugspaltung zeigt sich eine Schwierigkeit, da

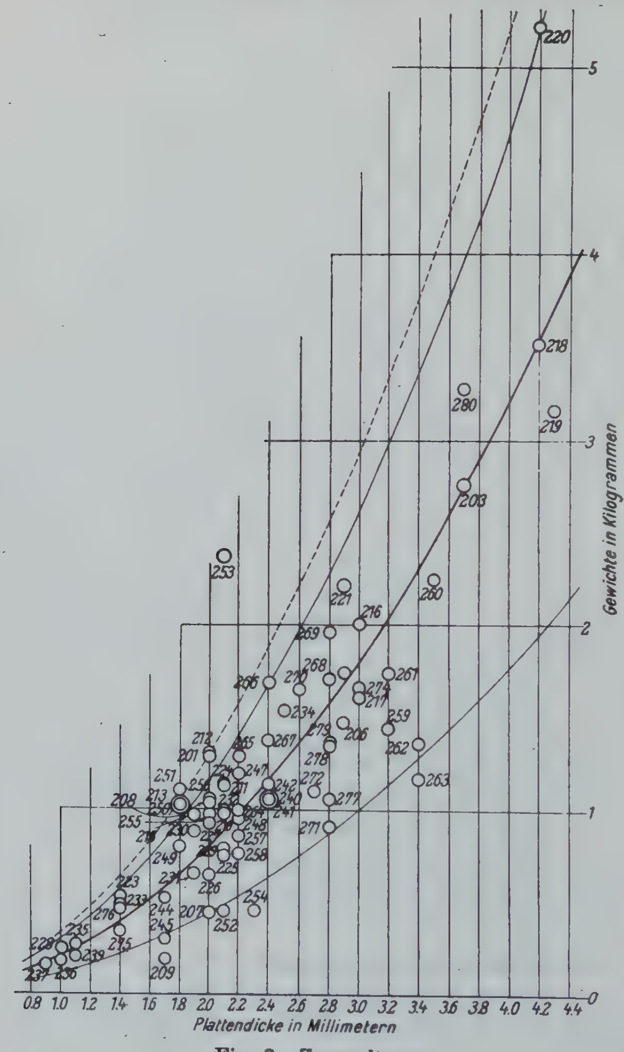


Fig. 3. Zugspaltung.

Rodna: Messungswerte . . . . ○, ausgezogene Kurven.
Salchendorf: die einzige abweichende Kurve gestrichelt.

die Beziehungsgleichung für Steinsalz eine Kurve dritten Grades ergab, bei Bleiglanz jedoch eine solche zweiten Grades. Es sei daran erinnert,

daß die Zugspaltung nach (110) bei Steinsalz auch nur eine Beziehung zweiten Grades wahrscheinlich macht, so daß noch abzuwarten sein wird, ob sich die Kurven dritten Grades bei der Zugspaltung auch noch bei anderen Mineralen bestätigen werden[1]). Durch diese Unstimmigkeit in den Beziehungsgleichungen wird natürlich die genaue Entsprechung der Ergebnisse bei Bleiglanz und Steinsalz gestört, doch scheint mir gleichwohl wenigstens ein roher Vergleich auch für die Zugspaltung angebracht. Bei der Schlagspaltung mußte natürlich eine rechnerische Umwertung der Steinsalzspaltung auf die Versuchsbedingungen der Bleiglanzspaltung erfolgen. Bei Steinsalz war mit 10 dkg Fallgewicht und meist mit 5 cm Fallhöhe, bei Bleiglanz aber mit 5 dkg Fallgewicht und 1 cm Fallhöhe gearbeitet worden. Da die Energie der Spaltschläge dem Produkt aus Masse und Fallhöhe proportional ist, besaßen die bei Steinsalz angewendeten Schläge (10 × 5) eine zehnfach so große Energie wie jene bei Bleiglanz (5 × 1). Die Steinsalzwerte waren also einfach mit 10 zu multiplizieren, um jene Schlagzahlen zu erhalten, die mit den Bleiglanzversuchen direkt vergleichbar sind.

In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Werte nochmals zusammengestellt.

Tabelle.

		Maximum	Mittel	Minimum	Beziehungs-Gleichung
Schlagspaltung (5 dkg 1 cm)	Bleiglanz (Salchendorf)	0,260	0,143	0,071	$Z = a.\ d^2$
	Steinsalz (umgerechnet)	0,950	0,590	0,310	$Z = a.\ d^2$
Druckspaltung	Bleiglanz (Rodna)	0,72	0,47	0,22	$G = m.\ d$
	Steinsalz	0,73	0,47	0,26	$G = m.\ d$
Zugspaltung	Bleiglanz (Rodna)	0,29	0,20	0,11	$G = b.\ d^2$
	Steinsalz	0,342	0,183	0,103	$G = b.\ d^3$

Der Vergleich ist sehr lehrreich. Auch hier fällt wieder die Schlagspaltung aus dem Rahmen der anderen Spaltarten heraus. Während

1) Wenn auch nochmals betont werden muß, daß sich bei Steinsalz die einfachen Messungsergebnisse der (100)-Zugspaltung besser einer kubischen Parabel anschmiegen als einer gewöhnlichen, so kann doch eine Gesetzmäßigkeit nach einer Kurve zweiten Grades nicht a priori abgeleugnet werden. Das Streufeld der Würfelspaltung bei Steinsalz wäre dann nur weniger schön umgrenzt und es müßten mehr Messungen, als angenommen wurden, als Fehlbestimmungen bewertet werden.

sich die Ergebnisse der Druck- und Zugspaltung bei Bleiglanz und Steinsalz praktisch als identisch erweisen, zeigt sich bei der Schlagspaltung ein großer Unterschied. Man darf wohl sagen, daß die Bleiglanzschlagspaltung zahlenmäßig ungefähr viermal leichter erfolgt als die entsprechende Steinsalzspaltung. Es ist wohl das erstemal, daß zwei Spaltergebnisse in Zahlen verglichen werden. Setzt man z. B. die jederzeit leicht nachprüfbare und rekonstruierbare Würfelschlagspaltung des Steinsalzes willkürlich mit 1 an, dann verbraucht der Bleiglanz für die gleiche Art der Beanspruchung nur 0,25 des angenommenen Grundmaßes der Energie. Die praktisch schon lange bekannte Tatsache, daß Bleiglanz noch leichter spaltet als Steinsalz, bezieht sich nur auf die Schlagspaltung! Für Druck- und Zugspaltung sind dagegen die Energieverhältnisse in beiden Fällen die gleichen. Es wird natürlich noch umfangreicher weiterer Untersuchungen bedürfen, um festzustellen, in welchem Ausmaße bei anderen Mineralen sich auch die Ergebnisse der Druck- und Zugspaltung abändern.

Es scheint, als wären Druck- und Zugspaltung in viel schärferem Maße vom Gitterbau abhängig als die Schlagspaltung, oder anders ausgedrückt, als spielten bei der Schlagspaltung (und nur bei dieser) noch Faktoren mit, die außerhalb des Wirkungsbereiches des Gitteraufbaues lägen. Schon in der oben erwähnten Notiz über den Spaltungsvorgang wurde darauf hingewiesen, daß sich die Schlagspaltung gittertechnisch völlig anders verhält als die anderen beiden Spaltarten, so als erfolgte sie bei ungestörtem Gitterbau, wogegen die Druck- und Zugspaltung deutlich die Wirkungen eines deformierten Gitters zeigen. Diese an Steinsalz gewonnene Erfahrung bestätigt sich am Bleiglanz noch in erhöhtem Maße.

Meines Erachtens ist es daher notwendig, für die zahlenmäßige Kennzeichnung der Spaltverhältnisse eines Minerales immer alle drei Spaltarten nebeneinander zu prüfen, da es sich dabei um drei ganz verschiedenartige Formen der Beanspruchung des Feinbaues der Kristalle handelt.

Schlag- und Druckfiguren. Im Zuge der Spaltmessungen am Bleiglanz war das vollständige Versagen aller Versuche einer (110)-Spaltung überaus merkwürdig. Da sich bei Steinsalz die Schlagspaltung als überaus eng mit dem Auftreten von Schlagfiguren verbunden zeigte, wurden auch hier die altbekannten Schlag- und Druckfigurenversuche wiederholt[1]). Die Versuche wurden mit einer feinen Nähnadel und mit Stricknadeln ausgeführt. Im ersten Fall erhält man bei dem feinen

1) Vgl. Bauer, N. Jb. Min. **1882**, I, 138 und Mügge, N. Jb. Min. **1898**, I, 123.

Einstich der Nadel entweder nur eine kreisrunde Vertiefung oder ganz kurze, sehr schwache Risse parallel den Würfelkanten, nie die Andeutung irgendeiner anderen Rißrichtung. Schon das steht im schärfsten Gegensatze zu den Erfahrungen am Steinsalz, wo Risse nach (110) die Hauptstrahlen bilden, aber auch öfters ganz schwache Nebenstrahlen nach (100) zu beobachten sind. Ein tieferes Eintreiben oder die Verwendung derber Nadeln brachte die gleichfalls schon mehrfach beschriebenen, buchtigen Ausweicherscheinungen. Versucht man eine Nadeleintreibung ziemlich nahe dem Rande, dann sieht man, wie sich dieser flach auswölbt und, von der Seite gesehen, eine Art trichteriger Aufwölbung zeigt (Fig. 4a u. b). Auch bei dickeren Platten ist es leicht, durch

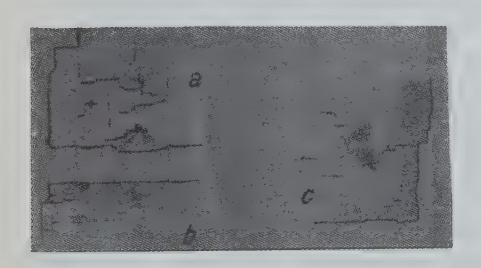


Fig. 4.

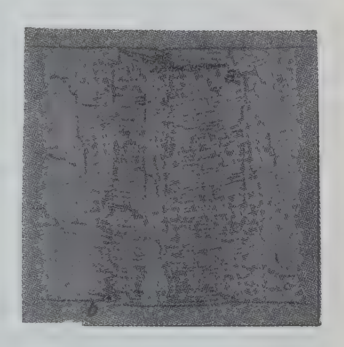


Fig. 5.

Fig. 4. Schlagfiguren am Bleiglanz von Rodna (schwach vergrößert). a = von oben, b = von der Seite, c = Druckpyramide auf der Gegenfläche.

Fig. 5. Durchspaltung durch eine Schlagfigur (schwach vergrößert). a und b Abrißstellen.

entsprechend kräftige Behandlung diese Aufwölbung bis auf die Unterseite zu verfolgen, wo sie in Form sehr flacher, aber mit dem freien Auge ganz gut erkennbarer, vierflächiger Pyramiden zutage tritt (Fig. 4c). Diese mit gerundeten Flächen und Kanten begrenzten flachen Pyramiden sind nach den Diagonalen der Würfelfläche umrissen und wurden schon von Mügge als Verbiegungen infolge Translationen nach [110] gedeutet. Weniger bekannt dürfte sein, wie diese, durch die ganze Platte getriebene Aufwölbung erfolgt. Der Versuch, so vorbereitete Platten genau durch den Einstich der Schlagfigur und der zu ihr gehörigen Aufwölbung auf der Gegenfläche durchzuspalten, gelingt ziemlich leicht und liefert immer die gleichen Bilder (Fig. 5). Unter der Einstichstelle, die sich bei schwacher Vergrößerung natürlich als regelloses Trümmerwerk erweist, erscheint ein etwa der Dicke der angewen-

deten Nadel entsprechender Kristallteil einfach als Ganzes herausgedrückt, ohne allzu viele Störungen, als wäre es ein Pfropfen in einem Flaschenhals. Zu beiden Seiten dieses ziemlich scharf abgesetzten Teiles liegt eine breitere Zone, die mit feinsten, schwach gebogenen, parallelen Rissen durchzogen ist und in ihren Abmessungen dem Außenrand der auf der Gegenfläche aufgewölbten Druckpyramide entspricht. Man sieht, daß sich diese Störungszone nach der Seite der Gegenfläche sprunghaft verbreitert. Die feinen Risse geben einen gut sichtbaren Lichtschimmer auf der durchgespaltenen Fläche und bedeuten Abblätterungssprünge, die sich aus der durch die oft erwähnten Verbiegungen der Würfelflächen notwendigen, gegenseitigen Verschiebung der (100)-Blätter ergibt. Auf jeder Würfelfläche sind zwei Translationsrichtungen, die sich auch dann in der Begrenzung der Aufwölbungspyramide bemerkbar machen. Die in der Skizze wiedergegebene Stelle ist dadurch besonders charakteristisch, daß das Abreißen und Verschieben der (100)-Blätter infolge Biegung sehr deutlich durch eine derbere Spalte am Beginn und am Ende der ganzen Aufwölbung sichtbar wird (a und b in Fig. 5).

Es scheint zweckmäßig, bei allen Schlagspaltungsversuchen auch die Möglichkeit von Schlag- und Druckfiguren zu überprüfen, weil daraus vorzügliche Fingerzeige für die allfällige Verfolgung von Gleitflächen oder Translationsebenen gewonnen werden können. Das Aussehen der Bleiglanzschlagfigur allein läßt schon erkennen, daß die bei Steinsalz so bedeutungsvolle Rhombendodekaëderfläche bei Bleiglanz in keiner Beziehung zur Spaltbarkeit steht.

Zusammenfassung.

Am Bleiglanz lassen sich die gleichen Spaltarten und in den gleichen Beziehungen zwischen aufgewendeter Spaltenergie und Plattendicke nachweisen wie bei Steinsalz.

Die Schlagspaltung benötigt nur etwa ein Viertel der bei Steinsalz nötigen Spaltenergie.

Die Druck- und Zugspaltung zeigen auch zahlenmäßig eine fast völlige Übereinstimmung mit der entsprechenden Würfelspaltung bei Steinsalz.

Am Bleiglanz fehlt jede Spur einer (110)-Spaltung, was sich auch durch das gänzlich andersartige Aussehen der Schlagfigur gegenüber jener des Steinsalzes bestätigt.

Innerhalb der Fehlergrenzen jeder Spaltart erweisen sich die Spaltergebnisse für Bleiglanz verschiedener Fundorte als völlig gleich.

Eingegangen am 4. November 1932.

Über Alkylaminalaune und andere Alaune mit organischen Radikalen.

Von

Karl Wendekamm in Leipzig[1]).

Inhaltsübersicht.

1. Einleitung.

Wegen der optischen Daten wie auch wegen der zu erwartenden charakteristischen Änderungen der Gitterdimensionen schien es besonders lohnend, eine systematische Untersuchung der alkylierten Ammoniumalaune vorzunehmen. Bisher wurden in der Literatur (vgl. P. Groth, Ch. Kryst. 2, 553ff.) schon folgende Glieder dieser Alkylaminalaungruppe als dargestellt aufgeführt:

$NH_3(CH_3)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$[2]), $NH(CH_3)_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$[3]), $NH_3(C_2H_5)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$[2]), $NH_3(C_3H_7)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$[3]), $NH_3(C_5H_{11})Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$[2]), und $NH_2(OH)HAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$[4]). Von einigen anderen Alkylaminaluminium-Doppelsulfaten sind dagegen bislang nur nicht regulär kristallisierende Hydrate mit weniger als $12\,H_2O$ bekannt:

$NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2 \cdot 7\,(?)\,H_2O$[5]), $NH_2(C_2H_5)_2Al(SO_4)_2 \cdot 8\,(?)H_2O$[5]), $N(C_2H_5)_4Al(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$[5]). Nach Chr. Fabre[6]) sollten jedoch folgende Selenatalaune darstellbar sein: $NH_3(CH_3)Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_2(CH_3)_2Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH(CH_3)_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_3(C_2H_5)Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_2(C_2H_5)_2Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH(C_2H_5)_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ und $NH_3(C_3H_7)Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.

---

1) Teildruck einer unter Prof. Dr. K. Spangenberg in Kiel 1924—27 ausgeführten Dissertation. 2) T. v. Alth, Ber. Wien. Akad. **12**, 664. 1854.

3) M. Reckenschuss, Ber. Wien. Akad. **9**, 256. 1852. Daß das von diesem Autor untersuchte Material jedenfalls kein Propylaminalaun gewesen ist, hat bereits Schabus behauptet (s. S. 9, Anm. 1).

4) W. Meyeringh, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1926. 1877.

5) Ch. Soret, Arch. physiques nat. **20**, 68. 1888. Auszug Z. Krist. **18**, 525. 1891. 6) Ch. Fabre, C. r. **105**, 114. 1887.

Daher durfte der Versuch zunächst als aussichtsreich gelten, außer den bereits als darstellbar bekannten, auch die folgenden Alkylaminaluminiumsulfatalaune herzustellen und wegen der oben erwähnten Fragen zu untersuchen: $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $N(CH_3)_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_2(C_2H_5)_2Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH(C_2H_5)_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $N(C_2H_5)_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ und $NH_3(C_4H_9)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Man würde so drei Gruppen vergleichbarer Alaune (nämlich Mono-, Di-, Tri-, Tetramethylaminalaun und Mono-, Di-, Tri-, Tetraäthylaminalaun sowie Monomethyl, -äthyl, -propyl, -butyl und -amylaminalaun) erhalten haben. Es hätten sich wegen der Polymerie zwischen $NH_2(CH_3)_2$ und $NH_3C_2H_5$ sowie zwischen $NH(CH_3)_3$, $NH_3C_3H_7$ und $N(CH_3)_4$, $NH_2(C_2H_5)_2$ und $NH_3C_4H_9$ weitere interessante Vergleichsmöglichkeiten bieten müssen. Es konnte auch von vornherein in Aussicht genommen werden, neben dem Hydroxylaminsulfatalaun auch den einen oder anderen der Alaune mit komplizierteren Radikalen, wie z. B. $C_8H_{17}N$ (Coniin)[1], $(C_6H_5CH_2)_3N$ (Tribenzyl)[2], $CH_2 \cdot N(CH_3)_3OH$ (Trimethyläthoxylium)[3] zum Vergleich heranzuziehen und neu zu untersuchen, da Dichte- wie Lichtbrechungsangaben von diesen bisher vollkommen fehlten. Außerdem erschienen gerade die letzten Alaune besonders interessant im Hinblick auf eine kristallstrukturelle Besonderheit. Nach einem Hinweis von K. Spangenberg[4]) hätten sich wegen der Unterbringung ihres organischen Molekülanteils in einer den gittergeometrischen Zähligkeits- und Symmetriebedingungen genügenden Weise besondere Schwierigkeiten bieten müssen.

2. Darstellung des Materials.

Die für die Darstellung der Alaune verwendeten Stoffe waren von den Firmen Kahlbaum und Merck bezogen worden. Nur reines Aluminiumsulfat (für die Analyse) und reine konzentrierte Schwefelsäure wurden bei der Herstellung verwendet. Die von beiden Firmen erbetenen Analysenangaben der gelieferten Amine verzeichneten nur einige unwesentlich erscheinende Beimengungen, worüber weiter unten nähere Angaben folgen. Nachdem eine bestimmte Menge Aluminiumsulfat in reichlich Wasser gelöst und die Lösung filtriert worden war, wurde zunächst die für den betreffenden Alkylaminalaun berechnete Menge konzentrierte Schwefelsäure und danach der gleichmolekulare Teil des Amins hinzugegeben.

1) H. Traube, N. Jb. Min. 9, 625. 1894/95. Auszug Z. Krist. 27, 531. 1897.
2) R. Panebianco, Gazz. 8, 359. 1878. Auszug Z. Krist. 2, 627. 1878.
3) P. v. Groth, Ch. Kryst. 2, 555. 1908.
4) K. Spangenberg, Z. Krist. 64, 523. 1926.

Die noch ziemlich verdünnte Lösung dampfte man daraufhin auf dem Wasserbade bis nahe zur Sättigung ein[1]).

Von den oben erwähnten Alkylaminalaunen (mit Ausnahme des Amylaminalauns) berichten die Darsteller, daß sie alle Alaune in schönen und zollgroßen Kristallen leicht erhalten hätten[2]). Mit besonderen Darstellungsschwierigkeiten schien nach diesen Angaben auch bei den anderen noch nicht hergestellten Alaunen gar nicht gerechnet werden zu müssen. Das Verfahren wurde daher gleich für Gewinnung möglichst großer Kristalle eingerichtet, die für die optischen Messungen zu Prismen verarbeitet werden sollten. Ammoniumaluminiumalaun, Monomethylaluminiumalaun, »Trimethylaluminiumalaun«[3]) und Hydroxylaluminiumalaun ließen sich tatsächlich im Thermostaten unter Anwendung von Rührung in sehr schönen Kristallen gewinnen. Ganz erhebliche Schwierigkeiten bereitete aber die Kristallisation der anderen Alaune. Bei diesen gelang es erst durch Anwendung tieferer Temperaturen in der Nähe von 0°, teils durch Verdunstung unter Anwendung von Rührung, teils durch Abkühlen von bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen, eine geringe Ausbeute sehr kleiner Kristalle zu erhalten (nähere Angaben siehe S. 42).

3. Beschreibung der in großen Kristallen erhaltbaren Alaune.

Ammoniumaluminiumsulfat - Dodekahydrat, $NH_4Al(SO_4)_2$ $12\,H_2O$. Zur Darstellung wurden Aluminiumsulfat (f. d. A.) und Ammoniumsulfat (f. d. A.) von den Firmen Kahlbaum und Merck verwendet. Im Thermostaten ließen sich bei einer Temperatur von 28,6° in einem 2 l fassenden Becherglase durch langsame Verdunstung sehr schöne klare Kristalle der Kombination {111} mit sehr kleinen {100} und bisweilen {110} von 3—3½ cm Oktaederkantenlänge züchten. Sie waren auf dem Rührer aufgekittet. Wenn mit der Zeit zuviel Lösung verdunstet

1) Beim Lösen des Aluminiumsulfates mußte besonders auf eine nicht zu starke Erwärmung geachtet werden, da sonst sehr leicht eine basische Verbindung nebenbei entstand, die beim Filtrieren durch das Filter ging und sich in dem Alaunkristall dann als feine Schlieren bemerkbar machte. Für Dichtebestimmungen wie für optische Messungen waren solche Kristalle nicht oder nur schlecht zu gebrauchen. Durch längeres Stehenlassen der Lösung ging der feine Niederschlag allmählich zu Boden und bildete eine feste Masse, von der die überstehende klare Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Als Verhütungsmittel eignete sich auch ein kleiner Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure.

2) M. Reckenschuss, Ber. Wien. Akad. 9, 256. 1852; T. v. Alth, Ebenda 12, 664. 1854.

3) Vgl. die späteren Angaben, nach denen die mit »Trimethylamin« hergestellten großen Kristalle gar nicht $NH(CH_3)_3$ als Base enthielten.

war, mußte gesättigte Lösung von gleicher Temperatur zugegossen werden. Hierdurch entstanden an den wachsenden Kristallen dünne, etwas trübe aussehende Zonen, die dann wieder sauber weiter wuchsen. Mit der Schwebemethode ergab sich an vollkommen klaren Bruchstücken für die Dichte ein Mittelwert von 1,645 ± 0,001 (20°)[1]. Dieser Wert stimmt mit dem von Krickmeyer[2]) — 1,645 (20°) — gut überein. Bei Hlawatsch[3]) sind außerdem noch folgende Dichteangaben zu finden, die hier zum Vergleich angeführt sein sollen.

1,621 Schiff
1,625 J. P. Jaule u. L. Playfair
1,626 H. Kopp
1,631 Ch. Soret
1,642 O. Pettersson
1,653 H. Buignet

Aus den fast zonenfreien großen Kristallen konnten Prismen für die Bestimmung der Lichtbrechung mit dem großen Refraktometer nach C. Pulfrich[4]) hergestellt werden. Mehrere Bestimmungen an verschiedenen Kristallen ergaben als Mittelwert für:

	Soret[5]) (1884)	Grailich[6]) (1858)
$n_D = 1{,}4591 \pm 0{,}0001$	1,45939	1,4624
$n_C = 1{,}4565 \pm 0{,}0001$	1,45693	1,4597
$n_F = 1{,}4644 \pm 0{,}0001$	1,46481	1,4683
$n_{G'} = 1{,}4685 \pm 0{,}0001$	1,46923	1,4723

Zum Vergleich sind die von Soret erhaltenen Werte daneben aufgeführt, sowie auch die älteren Angaben von J. Grailich[6]), welche beträchtlich von diesen Werten abweichen.

Monomethylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH_3CH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Dieser Alaun ist zum ersten Male von v. Alth[7]) in Redtenbachers Laboratorium dargestellt worden, und zwar gewann er aus cyansaurem und cyanursaurem Methyloxyd salzsaures

1) Wegen der Handhabung der Dichte- und auch der Lichtbrechungsbestimmungen folgen genauere Ausführungen in einer späteren Arbeit in Z. Krist. 85, 169. 1933. 2) R. Krickmeyer, Z. physikal. Ch. 21, 62ff. 1896.

3) C. Hlawatsch, in C. Doelter und H. Leitmeier, Handb. d. Mineralchem. 4, 2, 473. 1927.

4) C. Pulfrich, Z. physikal. Ch. 18, 294. 1895 und C. Zeiss, Druckschrift Mess. 159.

5) Ch. Soret, Arch. physiques nat. 12, 576. 1884. Auszug Z. Krist. 11, 198. 1886. 6) J. Grailich, Krist.-opt. Untersuch. Wien 1858, S. 137.

7) T. v. Alth, a. a. O.

Methylamin; von dem dabei mitgebildeten Salmiak wurde dieses durch oftmaliges Auflösen in absolutem Alkohol befreit. Das gereinigte salzsaure Methylamin brachte er mit schwefelsaurer Tonerde in Lösung, woraus die neue Verbindung freiwillig auskristallisierte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhielt v. Alth Alaunkristalle, die einen halben Zoll groß waren, und deren kristallographische Untersuchung Jakob Schabus[1]) durchgeführt hat. Es waren {111} mit zuweilen {100}, die in allen Eigenschaften mit den sonstigen Alaunen übereinstimmten.

Die Neudarstellung des Monomethylaminalauns erfolgte, indem die gleichmolekularen Mengen von CH_3NH_3, H_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$, wie oben angegeben, zusammengebracht wurden. Nach vorsichtigem Eindampfen der verdünnten Lösung erschienen bald zahlreiche schöne, klare Kristalle. Zuerst wurde im Thermostaten bei $28{,}3 \pm 0{,}1°$ kristallisiert. Es stellte sich jedoch heraus, daß, begünstigt durch einen heißen und trockenen Sommer, die Kristallisation bei dieser Temperatur so rasch vonstatten ging, daß die zum Weiterwachsen ausgesuchten, an Fäden in die Lösung gehängten Kristalle nach einiger Zeit stets von einer Unmenge Subindividuen überwachsen wurden. Zu irgendwelchen Bestimmungen konnten solche Kristallhaufen natürlich nicht benutzt werden. Im darauffolgenden Winter gelang es dann zwar, bei der gleichen Temperatur größere Kristalle ohne Subindividuen zu züchten, diese waren aber durch und durch trüb. Wahrscheinlich war diese Trübung bedingt durch Einschlüsse des feinen Niederschlages, der schon (Anm. 1, S. 37) erwähnt wurde, und dessen Beseitigung hier viel größere Schwierigkeiten als beim Ammoniakalaun verursachte. Für die beabsichtigten Untersuchungen konnten diese Alaune daher auch keine Verwendung finden. Erst Kristallisationen im Keller bei einer Temperatur von 19,2° führten zum Erfolg. Es entstanden sehr schöne, glasklare Kristalle. Hierbei wurde aber, schon wegen der Langsamkeit der Verdunstung bei 19,2°, die Übersättigung durch Zugaben von übersättigter Lösung erzeugt und ständig täglich mindestens einmal wieder ergänzt, sobald eine entsprechende Menge Alaun auskristallisiert war. Die zuzugebende übersättigte Lösung stellte man her, indem etwa 40 cm³ Lösung aus dem Kristallisationsgefäß in ein Kölbchen gefüllt und nach Zusatz einiger Gramm feinsten Alaunpulvers bis zu dessen vollkommener Lösung vorsichtig erwärmt wurden. Diese heiße Lösung wurde im Thermostaten auf 19,2° abgekühlt und danach ins Kristallisationsgefäß gegossen. Dadurch entstand eine etwa 1—2% übersättigte Lösung.

---

1) J. Schabus, Best. d. Kristallgest. i. chem. Lab. erzeugter Produkte, Preisschrift, Wien 1855, S. 12.

Es ist auch infolge der ständig aufrecht erhaltenen Übersättigung nie zu einer Zonenbildung Anlaß gewesen, während beim Ammoniumalaun die beobachteten getrübten Zonen der Kristalle wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden müssen, daß durch das Aufgießen von nicht ganz genau gesättigter Lösung zeitweise schwache Anlösung eingetreten war.

An dem neu hergestellten Monomethylaminalaun traten an Formen auf: Oktaeder, Pentagondodekaeder und Würfel, und zwar groß ausgebildet {111}, kleiner die Flächen des {201} und ganz klein die Flächen {100}. Besonders muß erwähnt werden, daß die {201}-Flächen nur bei den Kristallisationen in gerührter Lösung auftraten. Bei 29° und bei wahrscheinlich geringeren Übersättigungen, die sich durch bloße Verdunstung eingestellt hatten, waren sie in der Größe von etwa ½ der Oktaederflächen ausgebildet, dagegen bei 19° und bei starker Übersättigung wurden sie viel kleiner und höchstens $^1/_{10}$ der {111}-Flächen. Diese Habitusunterschiede sind wohl besonders auf die Übersättigungsverschiedenheit in den beiden Fällen zurückzuführen. Die {201}-Flächen fehlen jedoch gänzlich sobald man ohne Rührung in Kristallisierschalen die Kristalle darstellt (vgl. den Befund von Schabus a. a. O.).

Für die Dichte ermittelte Soret[1]) 1,568 (17°). Die neue Bestimmung ergab mit der Schwebemethode, hiervon stark abweichend, 1,5938 ±0,0005 (20°). Für die Lichtbrechung wurden die folgenden Werte gefunden. Die Werte von Soret (daneben gestellt) stimmen verhältnismäßig gut, wenn auch nicht so vollkommen wie beim Ammoniakalaun, hiermit überein.

		Soret
n_D	1,4537	1,45410
n_C	1,4513	1,45177
$n_{F'}$	1,4556	—
n_F	1,4590	1,45941
$n_{G'}$	1,4627	1,46363

Trimethylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH(CH_3)_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. M. Reckenschuß[2]) glaubte 1852 den Propylaminalaun aus der Heringslake dargestellt zu haben. Nach Untersuchungen von H. Winkle[3]) sollte aber der Hauptbestandteil der Amine in der Heringslake nicht Propyl- sondern Trimethylamin sein. Daher

1) Ch. Soret, Arch. physiques nat. Genève (3) 13, 9. 1885. Auszug Z. Krist. 11, 198. 1896. 2) M. Reckenschuss, a. a. O.

3) H. Winkle, Lieb. Ann. 83, 116. 1852.

erklärte Schabus[1]) bei seiner kristallographischen Untersuchung das von Reckenschuss dargestellte Material, für Trimethylaminalaun. Schabus fand auch hier neben {111} untergeordnet und nur zuweilen {100}. Ferner erwähnt er das Auftreten von Zwillingen nach dem Oktaeder.

Neu dargestellt wurde der Trimethylaminalaun in der angegebenen Weise aus Trimethylamin, Aluminiumsulfat und konzentrierter Schwefelsäure. Es gelangte zunächst ein Trimethylaminpräparat von der Firma Merck zur Verwendung, von dessen Reinheitsgrad die Firma auf Wunsch angab: »Trimethylamin (laut Auftrag als 33% sol geliefert) enthält auch etwas primäres und sekundäres Amin, zeigt auf Chlorid nur ganz schwache Reaktion«. Die erste Kristallisation im Thermostaten bei einer Temperatur von 29,0° ging zu rasch vor sich. Es entstanden wie beim Monomethylaminalaun keine klaren und einheitlichen Kristalle. Die daraufhin bei einer Temperatur von ungefähr 17° im Keller durch ständige Zugabe übersättigter Lösung angesetzte Kristallisation war erfolgreicher, doch machte sich hier besonders eine feine, seidenglänzende Masse bemerkbar, anscheinend ein Doppelsulfat mit weniger Wasser, bei mikroskopischer Prüfung schwach licht- und stark doppelbrechend, optisch zweiachsig. Sie mußte durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder entfernt werden, da sonst die Alaune nicht mehr genügend gut weiterwuchsen. Die Messungen ergaben: Dichte $\underline{1{,}595 \pm 0{,}001}$ und Lichtbrechung

$$\begin{aligned} \underline{n_D} &\underline{= 1{,}4531 \pm 0{,}0001} \\ n_C &= 1{,}4506 \pm 0{,}0001 \\ n_F &= 1{,}4584 \pm 0{,}0001 \\ n_{G'} &= 1{,}4627 \pm 0{,}0001. \end{aligned}$$

Diese Werte wie auch die Kristallformen — {111}, {210} und {100} — stimmten mit denen des Monomethylaminalauns überein. Zwillingsbildungen, wie sie Schabus (a. a. O.) angibt, waren nicht vorhanden.

Hydroxylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH_2(OH)HAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Den Hydroxylaminalaun stellte Meyeringh[2]) zuerst dar. Die chemische Analyse ergab einwandfrei die Zusammensetzung dieses Alauns. Andere Bestimmungen liegen in der Literatur nicht vor. Dieser ließ sich wie die vorangegangenen Alaune auch sehr gut im Thermostaten züchten. Er wurde aus Hydroxylaminsulfat und Aluminiumsulfat gewonnen. Die zuerst bei 29° unternommenen

1) J. Schabus, a. a. O.

2) W. Meyeringh, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 1946. 1877.

Kristallisationsversuche schlugen fehl. Es entstand immer ein schwach licht- und stark doppelbrechender, seidenglänzender Niederschlag, wahrscheinlich aus einem kristallwasserärmeren Doppelsulfat bestehend, wie er sich unter ungünstigen Bedingungen auch beim Monomethylaminalaun und Trimethylaminalaun in ähnlicher Weise gezeigt hatte. Bei 22° ging das Wachstum besser vonstatten. Schöne Kristalle wurden schließlich auch hier durch Zugabe übersättigter Lösung bei 19,7° erhalten, doch mußte wie beim Trimethylaminalaun auf nicht zu starke Übersättigung geachtet werden, um die Entstehung des Doppelsulfates mit weniger Wasser zu vermeiden. Die Kristalle zeigten schöne große Oktaeder mit Abstumpfungen durch {100}. Um sie vor an der Luft leicht eintretender Zersetzung zu bewahren, wurden sie in Paraffinöl aufgehoben. Die mit der Schwebemethode ermittelte Dichte ergab <u>1,672 ± 0,001</u>. Die Lichtbrechungswerte sind:

$$\underline{n_D = 1,4642}$$
$$n_C = 1,4617$$
$$n_{F'} = 1,4662$$
$$n_F = 1,4698$$
$$n_{G'} = 1,4737$$

4. Verfahren zur Gewinnung und Untersuchung der übrigen Alaune.

Bei den noch nicht erwähnten anderen Alkylaminalaunen gelang es auch bei möglichst tiefen Temperaturen im Kristallisierkeller niemals, aus übersättigten Lösungen Alaune zu erhalten. Es entstand immer nur ein Niederschlag von leicht löslichen doppelbrechenden Doppelsulfaten mit geringerem Wassergehalt, die sich in ihren Eigenschaften untereinander anscheinend sehr ähnelten. Bei langsamer Verdunstung verhältnismäßig geringer Mengen der Mutterlauge, z. B. in mit Watte verschlossenen Erlenmeyerkölbchen oder auf dem Objektträger, fanden sich aber bei allen Alaunen einige wenige, winzige Alaunkristalle. Sie konnten durch ihre stärkere Lichtbrechung und charakteristische Kristallform leicht aufgefunden werden. Trotz ihrer sehr geringen Menge blieben sie auch bei vorsichtigem Zusatz einiger Tröpfchen Wasser infolge ihrer Schwerlöslichkeit nach dem Wiederauflösen des doppelbrechenden Sulfates allein übrig. Es schien also kein Zweifel zu bestehen, daß alle Alaune, die untersucht werden sollten, auch dargestellt werden könnten.

In dieser schon mit Rücksicht auf die Literaturangaben begründet erscheinenden Ansicht mußte man noch durch das Ergebnis von Kristallisationsversuchen, die in dem gleichmäßig auf + 1° gehaltenen Keller

einer Brauerei in Exsikkatoren über Schwefelsäure ausgeführt wurden, bestärkt werden. In allen Aminalaunen war hierbei stets zuerst die Ausscheidung einer kleinen Menge von Alaunoktaedern beobachtet worden. Ihr weiteres Wachstum schien durch das sich alsbald abscheidende doppelbrechende Doppelsulfat verhindert zu werden. Daher wurde man durch diese Beobachtung folgerichtig zu dem Versuch gedrängt, die Ausbeute an Alaunen bei möglichst tiefer Temperatur unter Anwendung von Rührung und möglichst starker Übersättigung zu erhöhen. Hierzu machte sich der Bau eines besonderen Rührapparates, mit dessen Hilfe man alle 10—12 darzustellenden Alaune gut nebeneinander kristallisieren konnte, notwendig, weil die bisherige Apparatur, die nur zur gleichzeitigen Kristallisation von zwei Alaunen ausreichte, unzulänglich war. Hiermit wurde die Darstellung der Alaune bei 0° versucht. Die Gefäße mit den Alaunlösungen befanden sich je in einem zweiten größeren Glasgefäß, das zur Aufnahme des Eises diente. Um das Abschmelzen des Eises etwas zu verzögern, wurden die Schalen in mit Sägespäne gefüllte Kästen eingebaut und nach oben bis auf die Öffnungen für die Rührer gut geschlossen. Da sich jedoch der Wasserdampf der Luft an den gekühlten Gefäßwänden verdichtete, ließ sich durch herabrinnendes Wasser eine dauernde Verdünnung der Alaunlösungen nicht vermeiden. Durch Zugabe übersättigter Lösung gelang es, dieser Verdünnung ab und zu einmal für kurze Zeit Einhalt zu tun, doch durfte die Zugabe andererseits auch nicht zu reichlich sein, da sonst ein Niederschlag des doppelbrechenden Sulfates erfolgte. Beim Triäthyl- und Propylaminalaun gelang es auf diese Weise, eine geringe Ausbeute von Alaunkristallen zu erhalten. Es galt daher, die störende Verdichtung des Wasserdampfes an den Gefäßwänden zu beseitigen. Zu diesem Zwecke verwendete man statt der bisherigen offenen Schalen Weckgläser, deren Deckel für die Rührer durchbohrt waren. Das Eindringen der Luft verhinderte ein Quecksilberverschluß. In den Deckeln befanden sich außerdem noch je eine verschließbare Öffnung für das Zugießen übersättigter Lösungen.

Mit diesem Verfahren ist auch stets eine kleine Ausbeute von Alaunkristallen erzielt worden. Es blieb jedoch merkwürdig, daß deren Menge wie deren Größe selbst durch mehrere Monate lange Bemühungen in dieser Weise nicht vermehrt werden konnten. Daher versuchte ich nebenher auch noch auf andere Weise möglichst größere und zahlreichere Alaune zu erhalten. Die Alaunlösungen wurden hierzu bei Zimmertemperatur für die doppelbrechenden Doppelsulfate gerade gesättigt, indem man durch vorsichtiges Zugießen von wenig Wasser einen Niederschlag desselben eben zum Verschwinden brachte. Daraufhin kamen diese Lösungen ent-

weder in einem dichtverschlossenen Glase oder in einem kleinen Exsikkator mit Schwefelsäure in einen Eisthermostaten. Durch die dann erfolgte rasche Abkühlung bzw. die gleichzeitige Wasserentziehung gelang es fast immer, aus diesen sehr zähflüssigen, öligen Flüssigkeiten kleine Alaune abzuscheiden. Ehe jedoch ihre Menge und Größe genügend vermehrt werden konnte, schied sich bereits wieder das doppelbrechende Sulfat aus. Da dieses hier, wie auch bei dem vorerwähnten Verfahren, durch vorsichtige Zugabe von Wasser wieder entfernt werden mußte, so ließ es sich nicht vermeiden, daß dadurch häufig die kleine Menge Alaunkristalle durch Auflösung wieder verloren ging.

Daher brachten bis auf den Dimethylaminalaun die viele Monate lang fortgesetzten Bemühungen schließlich doch nur eine geringe Ausbeute von wenigen hundertstel Grammen für die einzelnen Alaune. Auf Grund der älteren Literaturangaben und nach diesem eigenen, bei keinem Alaun völlig negativen Ergebnis konnte die Darstellungsmöglichkeit aller erwähnten Alaune noch nicht bezweifelt werden. Da vor allen Dingen für Analysen die erhaltenen Ausbeuten noch viel zu gering waren, wurden außer den beiden genannten Verfahren verschiedentlich weitere zeitraubende Versuche angestellt, um durch eine Änderung der Zusammensetzung der Mutterlauge mittels reichlichen Überschusses von Aluminiumsulfat oder von Aminsulfat oder von Schwefelsäure gegenüber der Normalzusammensetzung das Alaundoppelsalz zu erhalten. Aber auch diese Versuche zeitigten kein besseres Ergebnis.

Dimethylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2 \cdot 12\, H_2O$. Im allgemeinen ließ sich aus den Mutterlaugen, die mit Dimethylamin von Merck angesetzt waren, nur in der vorstehend geschilderten Weise eine kleine Menge Alaun gewinnen. Über den Reinheitsgrad des gelieferten Dimethylamins gab die Firma an: »Frei von primären und tertiären Aminen, es enthält auch nur in sehr geringer Menge Chlorid.« Wahrscheinlich infolge Verwendung einer Lieferung, für die, wie später gezeigt werden wird, diese Angabe nicht zugetroffen haben kann, bildete sich jedoch einmal aus einer neu angesetzten Mutterlauge verhältnismäßig leicht eine große Anzahl mehrere Millimeter großer Kristalle. Diese auf dem Rührer aufgekitteten Kristalle konnten nach dem früheren Verfahren bei etwa 15° durch Zugabe übersättigter Lösung erhalten werden. Die Kristallisation war allerdings nicht so mühelos wie die des Monomethylaminalauns. Für die Dichtebestimmung standen genügend gute Bruchstücke zur Verfügung, dagegen waren

die Prismen zur Refraktometermessung infolge der Kleinheit der verfügbaren Flächen nicht in der wünschenswerten Weise plan. Die optischen Messungen sind daher mit einem Fehler von ± 0,001 behaftet. Für die Dichte ergab sich: 1,591 ± 0,001; für die Lichtbrechung:

$$n_D = 1{,}4525$$
$$n_C = 1{,}4500$$
$$n_F = 1{,}4578$$
$$n_{F'} = 1{,}4544$$
$$n_{G'} = 1{,}4615.$$

Tetramethylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $N(CH_3)_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Zur Darstellung wurde das von Kahlbaum gelieferte reine Tetramethylammoniumhydroxyd (10%) verwendet. Es gelang besonders mit der Abkühlungsmethode, mehrere hundertstel Gramme Alaun von etwa $^1/_3$ mm Kantenlänge zu gewinnen. Mittels der Einbettungsmethode bestimmte man $n_D = 1{,}459 \pm 0{,}001$. Die Lichtbrechung wurde dann noch einmal, da keine größeren Kristalle zu erhalten waren, nach Le Blanc[1]) auf dem Refraktometer nach C. Pulfrich (a. a. O.) gemessen. Sie ergab:

$$n_D = 1{,}4592 \pm 0{,}0005$$
$$n_C = 1{,}4559 \pm 0{,}0005$$
$$n_F = 1{,}4651 \pm 0{,}0005.$$

Diese Messungen stimmten gut überein. Diese und auch die folgenden Refraktometerbestimmungen nach Le Blanc wurden mit einem Gemisch von Monobromnaphthalin und Aceton ausgeführt. Wenn genügend Kristalle vorhanden waren, ließ sich in der von Le Blanc (a. a. O. S. 436) angegebenen Weise auf die Grenzen tadellos einstellen. Im großen und ganzen litt aber wegen der viel zu geringen Substanzmengen die Genauigkeit dieser Methode sehr, so daß sie die der Bestimmungen nach der Einbettungsmethode nicht erheblich übertraf. Bei der Dichtebestimmung ließ sich wegen der Kleinheit der Kristalle, die in der Schwebeflüssigkeit bereits durch Wärmeströmungen getragen wurden, nur eine sehr geringe Genauigkeit erreichen. Dies war auch bei den weiteren Alaunen der Fall. Es ergab sich für Tetramethylaminalaun: 1,66 ± 0,01.

Monoäthylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH_3C_2H_5Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Im Redtenbacherschen Laboratorium wollen

1) M. Le Blanc, Z. physikal. Ch. 10, 433. 1892.

Stenner und Kamner[1]) zum ersten Male diesen Alaun hergestellt haben. Sie verfuhren folgendermaßen: »Saure schwefelsaure Tonerde wurde mit Äthylamin versetzt. Der herausgefallene Alaun wurde durch Kochen wieder aufgelöst und zur Kristallisation eingedampft. Die anschießenden Kristalle waren kleine, regelmäßige Oktaeder mit den Kombinationsflächen des Hexaeders.« Bei meinen Darstellungsversuchen wurde dieses Verfahren auch angewendet, aber ohne Erfolg. An Stelle der erwähnten anschießenden Oktaeder mit Würfelabstumpfungen entstanden große, schöne doppelbrechende Kristalle, die dem in der Literatur bekannten Äthylammoniumaluminiumsulfat-Deka(?)hydrat[2]) entsprachen. Alle oben aufgezählten Kristallisationsmethoden führten nicht zum Ziele, nur bei dem Vorversuch in der Brauerei und bei den mikroskopischen Versuchen, auf die in der folgenden Zusammenfassung noch näher eingegangen werden wird, kamen einige winzige Kristalle zum Vorschein. Die oben genannten Autoren wollten auch nach einem anderen Verfahren große Kristalle erhalten haben, indem sie die Lösung der sauren schwefelsauren Tonerde mit salzsaurem Äthylamin versetzten. »Es entwickelte sich beim Kochen Salzsäure, aber selbst bei starker Konzentration kristallisierte kein Alaun aus. Um das überschüssige schwefelsaure Äthylamin zu entfernen, wurde die Lösung zur Trockene gebracht, das rückständige Salz mit absolutem Alkohol ausgezogen, der unlösliche Rückstand in Wasser aufgelöst und zur Kristallisation abgedampft. Es schossen salpeterähnliche Kristalle an, welche bis auf die Kristallgestalt in Durchsichtigkeit, Härte und Glanz ganz mit den früheren Alaunkristallen[3]) übereinstimmten. Als aber diese Kristalle wieder auskristallisiert wurden, entstanden deutliche, bis zu einem Zoll große oktaedrische Kristalle des Äthylaminalauns.«

Wiederholte Versuche, nach dieser zweiten Art Äthylaminalaun zu gewinnen, waren nicht besonders erfolgreich. Mittels des Wasserauszuges, aus dem Stenner und Kamner große Kristalle erhalten haben wollten, ließen sich trotz vieler Bemühungen keine Alaune gewinnen. Merkwürdigerweise fanden sich aber in dem Alkoholauszug geringe Mengen winzigster Alaunkristalle. Die Dichtebestimmung ergab: $\underline{1{,}64 \pm 0{,}01}$. Diese Messung war mit den wenigen und winzigen Kriställchen schwierig durchzuführen. Für die Lichtbrechung wurde gefunden: $\underline{1{,}459 \pm 0{,}001}$.

Diäthylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH_2(C_2H_5)_2Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Zur Darstellung nahm man Diäthylamin

[1]) T. v. Alth, Ber. Wien. Akad. 12, 664. 1854. [2]) P. Groth, Ch. Kryst. 2, 553.

[3]) Gemeint sind hier die in demselben Laboratorium von T. v. Alth hergestellten Monomethylaminalaunkristalle.

(sol, 33%) von Merck, für das »praktisch frei von primären und tertiären Aminen« angegeben war. Unter Luftabschluß bei 0° entstanden etwa insgesamt 0,1 g kleine Alaune bis zu 0,5 mm Kantenlänge, die zu den Messungen noch verhältnismäßig gut zu verwenden waren. Die Lichtbrechungsbestimmung nach der Einbettungsmethode ergab: 1,459 ± 0,001. Mit der Le Blanc-Methode fand ich für

$$n_D = 1,4592 \pm 0,0005$$
$$n_C = 1,4562 \pm 0,0005$$
$$n_F = 1,4654 \pm 0,0005.$$

Für die Dichte ergab sich: 1,648 ± 0,003.

Triäthylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH(C_2H_5)_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Das von der Firma Merck gelieferte Triäthylamin enthielt in sehr geringer Menge »etwas primäres und etwas sekundäres Amin«. Alaune ließen sich bei 0° ohne Luftabschluß sowie mittels der Abkühlungsmethode gewinnen. Die Messungsergebnisse sind: $n_D = 1,459 \pm 0,001$ (Einbettungsmethode), nach Le Blanc: $n_D = 1,4594 \pm 0,001$. Für n_C und n_F waren die Werte zu ungenau. Die Dichtebestimmung ergab: 1,655 ± 0,01.

Tetraäthylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $N(C_2H_5)_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Zur Darstellung wurde reines Tetraäthylammoniumhydroxyd (10%) von Merck verwendet, das nach Angabe keine Verunreinigungen enthielt. Durch Kristallisation bei 0° und unter Luftabschluß gelang es, das für die Messungen notwendigste Material zu erhalten. Für die Dichte fand ich: 1,650 ± 0,01. Die Lichtbrechungswerte sind: 1,459 ± 0,001 (Einbettungsmethode) und mittels der Methode nach Le Blanc für $n_D = 1,4595 \pm 0,001$. In der Literatur kennt man ein Tetraäthylammoniumsulfat-Hexahydrat[1]).

Isopropylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH_3(C_3H_7)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. M. Reckenschuß (a. a. O.) will diesen Alaun 1852 dargestellt haben. A. W. Hofmann[1]) berichtete aber schon, daß durch die Untersuchungen von H. Winkle nachgewiesen worden ist, daß dieser Propylaminalaun nur Trimethylaminalaun gewesen sein kann. Für die Darstellung des Propylaminalaun kam ein »praktisch von sekundären und primären Aminen freies« Isopräparat der Firma Merck zur Verwendung. Besonders bei 0° unter Luftabschluß ließ sich eine geringe Menge von etwa 0,3 mm großen Alaunkristallen erhalten. Die

1) A. W. Hofmann, Lieb. Ann. 83, 116. 1852.

Dichtebestimmung ergab: 1,650 ± 0,005. Für die Lichtbrechungen wurden ermittelt: $n_D = 1,459 \pm 0,001$ (Einbettungsmethode) und

$$n_D = 1,4602 \pm 0,001$$
$$n_C = 1,4568 \pm 0,001$$
$$n_F = 1,4652 \pm 0,001 \text{ nach Le Blanc.}$$

Isobutylaminaluminumsulfat-Dodekahydrat, $NH_3(C_4H_9)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Die Firma Merck lieferte für die Darstellung ein »von fremden Aminen freies« Isobutylamin. Eine geringe Menge winziger Oktaeder wurde bei 0° ohne Luftabschluß und durch schnelle Abkühlung gesättigter Lösung erhalten. Die gefundenen Werte sind: Für die Lichtbrechung $n_D = 1,459 \pm 0,001$ (mittels Einbettungsmethode) und

$$n_D = 1,4598 \pm 0,0005$$
$$n_C = 1,4567 \pm 0,0005$$
$$n_F = 1,4660 \pm 0,0005.$$

Eine Dichtebestimmung wurde nicht ausgeführt, weil sie sich aus den später ersichtlichen Gründen erübrigte.

Isoamylaminaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $NH_3(C_5H_{11})Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. T. v. Alth (a. a. O.) stellte diese Verbindung erstmalig in Redtenbachers Laboratorium dar. Es entstanden aber nur kleine Oktaeder, deren Menge zu einer chemischen Untersuchung nicht hinreichte. Für die Neudarstellung nahm ich Isoamylamin von der Firma Merck, das »praktisch frei von sekundären und tertiären Aminen« war. Nach längeren Versuchen gewann man bei 0° unter Luftabschluß einige Milligramme zur Untersuchung. Für die Lichtbrechung wurde $1,459 \pm 0,001 = n_D$ (Einbettungsmethode) und

$$n_D = 1,4602 \pm 0,001$$
$$n_C = 1,4578 \pm 0,001$$
$$n_F = 1,4672 \pm 0,001$$

nach Le Blanc gefunden. Eine Dichtebestimmung konnte aus denselben Gründen wie beim vorigen Alaun unterbleiben.

5. Untersuchungsergebnisse.

Beim Überblicken der in Tabelle 1 zusammengestellten Dichte- und Lichtbrechungswerte fällt sofort die Übereinstimmung der am Schluß stehenden Werte vom Mono-, Di- und Trimethylaminalaun einerseits und der des Ammoniakalauns mit allen übrigen Aminalaunen andererseits auf.

Tabelle I.

Alaun	Dichte	n_D
NH_4Al	1,645 ± 0,001	1,4591 ± 0,0001
$N(CH_3)_4Al$	1,66 ± 0,01	1,4592 ± 0,0005
$NH_3(C_2H_5)Al$	1,64 ± 0,01	1,459 ± 0,001
$NH_2(C_2H_5)_2Al$	1,648 ± 0,003	1,4592 ± 0,0005
$NH(C_2H_5)_3Al$	1,655 ± 0,01	1,4594 ± 0,001
$N(C_2H_5)_4Al$	1,650 ± 0,01	1,4595 ± 0,001
$NH_3C_3H_7Al$	1,650 ± 0,005	1,4602 ± 0,001
$NH_3C_4H_9Al$	—	1,4598 ± 0,0005
$NH_3C_5H_{11}Al$	—	1,4602 ± 0,001
NH_3CH_3Al	1,5938 ± 0,0005	1,4537 ± 0,0001
$NH_2(CH_3)_2Al$	1,591 ± 0,001	1,4525 ± 0,001
$NH(CH_3)_3Al$	1,595 ± 0,001	1,4531 ± 0,0005
$NH_2(OH)HAl$	1,672 ± 0,001	1,4642 ± 0,0001

Die Abweichungen der einzelnen Zahlen dieser beiden Gruppen lagen alle innerhalb der betreffenden Fehlergrenzen. Dabei wurden jeweils die mit der besten Methode ermittelten n_D-Werte eingesetzt.

Da Dichte und Lichtbrechung des Monomethyl- und Hydroxylaminalauns erheblich außerhalb der Fehlergrenzen von Ammoniakalaun und außerdem untereinander abweichende Werte ergeben hatten, durfte man auch beträchtliche Unterschiede dieser Daten bei den übrigen Alaunen mit anderen Alkylgruppen erwarten. Es mußte daher als höchst unwahrscheinlich betrachtet werden, daß in den untersuchten und in Tabelle I auch aufgeführten Aminalaunen etwas anderes als Ammoniak- bzw. Monomethylaminalaun vorgelegen hatte. Nur mit Rücksicht auf die außerordentlich geringe Menge von verfügbarem Material konnten die chemischen Analysen, die diesen Nachweis hätten sofort erbringen können, erst nach Durchführung der Dichte- und Lichtbrechungsbestimmungen vorgenommen werden. Außerdem bestand ja die Hoffnung, daß, falls Dichte und Lichtbrechung charakteristisch voneinander abweichende Werte lieferten, chemische Analysen sich vollkommen erübrigten.

In den Fällen, wo zu geringe Substanzmengen vorhanden waren, kamen von vornherein nur mikrochemische Untersuchungen in Frage. Dagegen konnte zur Nachprüfung der Einheitlichkeit und der Natur der verwendeten Mutterlaugen, sowie beim Di- und Trimethylaminalaun, wo genügende Mengen Substanz vorhanden waren, eine Kontrolle in folgender von F. Gille[1]) angeregter und durchgeführter Weise erfolgen.

1) Herrn Dr. F. Gille möchte ich an dieser Stelle für seine Unterstützung meinen besonderen Dank sagen. Die von ihm für die Durchführung erst ermittelten, bisher unveröffentlichten Daten, werden in Tabelle II mit seinem Einverständnis bekannt gegeben.

Tabelle II. Hexachlorostannate.

R	Kristall-system	Kristallform	Lichtbrechung	Dichte
NH_4	regulär	Oktaeder	$n_D = 1{,}690$[4])	$d\,17 = 2{,}40$[3])
NH_3CH_3	ditrigonal skalenoedrisch	sechs- oder dreiseitige Tafeln	$\omega = 1{,}614$[4]) $\varepsilon = 1{,}567$[4])	$d\,20 = 1{,}989$[4])
$NH_2(CH_3)_2$	rhombisch	vierseitige Tafeln, prismatisch spaltbar	$\alpha = 1{,}562$ $\beta = 1{,}586$[4]) $\gamma = 1{,}608$	$d\,18 = 1.850$[1])
$NH(CH_3)_3$	regulär	Würfel und Oktaeder	$n_D = 1{,}535$[4])	$d\,20 = 1{,}652$[4])
$N(CH_3)_4$	regulär	Oktaeder, spaltbar nach (111)	$n_D = 1{,}509$[4])	$d\,17 = 1{,}508$[2])
$NH_3C_2H_5$	ditrigonal-skalenoedrisch	Tafeln nach der Basis, von Rhomboedern begrenzt	$\omega = 1{,}599$[4]) $\varepsilon = 1{,}552$[4])	1,830[1])
$NH_2(C_2H_5)_2$	monoklin prismatisch	prismatisch	$\alpha = 1{,}567$ $\beta = 1{,}578$ $\gamma = 1{,}593$ } [4])	1,680[2])
$NH(C_2H_5)_3$	?	—	$\alpha = 1{,}574$ $\beta = 1{,}585$ $\gamma = 1{,}60$ } [4]) ca.	
$N(C_2H_5)_4$	pseudo-regulär (monoklin ?)	Pseudo-oktaeder	$\alpha = 1{,}552$ $\beta = 1{,}560$ $2V_a =$ ca. 50° $\gamma = 1{,}562$ } [4])	1,477[2])
iso $NH_3C_3H_7$	rhombisch	Pseudohexagonal	$\alpha = 1{,}59$ ca. $\beta = 1{,}608$ $2V_a =$ ca. 50° $\gamma = 1{,}613$ } [4])	
iso $NH_3C_4H_9$	rhombisch	pseudohexagonal	$\alpha = 1{,}564$ $\beta = 1{,}586$ $2V_a < 90°$ $\gamma =$? } [4])	
iso $NH_3C_5H_{11}$	trigonal (anscheinend wie NH_3CH_3)	tafelig nach {0001}[4])	$n_D \sim 1{,}56$[5]) $2V_a < 90°$[4])	

1) A. Ries, Z. Krist. 36, 321. 1902. 2) A. Ries, Z. Krist. 39, 49. 1904. 3) A. Ries, Z. Krist. 49, 513. 1911. 4) Von F. Gille ausgeführte Bestimmungen. 5) Bestimmungen von α, β und γ nicht durchgeführt, da in monobromnaphthalinhaltigen Flüssigkeitsgemischen schnell zersetzlich.

Die Hexachloroplatinate, -stannate usw. der Alkylamine sind durch Hjorthal[1]), Ries[2]) u. a. verhältnismäßig gut kristallographisch bekannt. Es fehlten von den 11 in vorliegender Arbeit verwendeten Alkylaminen kristallographische Angaben von Triäthyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylaminzinnchloriden. Lichtbrechungen waren überhaupt nicht, Dichten selten bekannt.

In Tabelle II ist unter Einfügung der von F. Gille zu diesem Zwecke bestimmten Lichtbrechungswerte eine kurze Übersicht gegeben, aus der ersichtlich ist, daß die verschiedenen Stannate, soweit sie sich nicht durch Kristallform und Habitus unterscheiden, doch sehr gut durch die optischen Eigenschaften, die in allen Fällen stark verschieden sind, festgestellt werden können. Aus den zu untersuchenden Lösungen und Kristallen wurden Hexachlorostannate in folgender Weise gewonnen. Kleinere Mengen der zu untersuchenden Substanz wurden in einem Destillierkolben mit Kalilauge erhitzt und das entweichende Amin[3]) unter Salzsäure aufgefangen. Das so gewonnene Aminchlorid brachte man mit einer entsprechenden Menge Zinnchlorid zur Bildung des Hexachlorostannats zusammen. Unter dem Mikroskop ließen sich dann sehr leicht mit Hilfe der in Tabelle II aufgeführten Daten die Amine bestimmen. Es ergab sich für unseren »Dimethylaminalaun«, daß in seiner Mutterlauge in der Tat hauptsächlich Dimethylamin enthalten war. Monomethylamin konnte nur schwer festgestellt werden, dagegen enthielten die aus dieser Lösung erhaltenen Alaune einwandfrei nur Monomethylamin.

Für den »Trimethylaminalaun« ergab die Analyse der Kristalle einwandfrei nur die Anwesenheit von Monomethyl. In der Lauge, aus der diese Kristalle erhalten worden waren, fand F. Gille neben Trimethylamin erhebliche Mengen von Monomethylamin. Die Erklärung für die Anwesenheit von Monomethylamin ergab sich, als das verwendete Trimethylaminpräparat von Merck in gleicher Weise geprüft wurde. Es fand sich im Gegensatz zu den Merckschen Kontrollangaben schätzungsweise 33% Monomethylamin darin. Wie oben unter Dimethylaminalaun bereits angedeutet wurde (S. 44), kann angenommen werden, daß auch einmal ein Dimethylaminpräparat eine ebensolche, wenn auch nicht so starke Beimengung enthalten hat. Es ist nach dem vorstehenden unbedingt sicher, daß die von mir als Dimethyl- und Trimethylaminalaun untersuchten Kristalle nur Monomethylaminalaun

---

1) Th. Hjorthal, Z. Krist. 6, 456. 1882.

2) A. Ries, s. Tabelle II.

3) Die Tetraalkylammoniumverbindungen sind dieser Untersuchungsweise nicht zugänglich, da sie sich nicht unzersetzt destillieren lassen.

waren. Daher erklärt sich auch ihre vollkommene Übereinstimmung in Dichte und Lichtbrechung mit letzterem. Auch der von M. Reckenschuss (a. a. O.) gewonnene Propylaminalaun, der später von Schabus (a. a. O.) für Trimethylaminalaun gehalten worden ist, kann demnach wohl ebenfalls nur Monomethylaminalaun gewesen sein, denn Monomethyl ist ja auch bereits in der Heringslake enthalten. Ein in gleicher Weise geprüftes Trimethylaminpräparat von Kahlbaum war vollkommen frei von Monomethylamin. Es war daher nicht verwunderlich, daß aus einer damit angesetzten Mutterlauge ebenso wie bei den übrigen Alkylaminalaunen nur durch das Abkühlungsverfahren eine geringe Menge kleiner Alaunkristalle gewonnen werden konnte. Ihre Lichtbrechung stimmte, wie bei allen übrigen, mit der des Ammoniakalauns überein.

Mit den geringen Mengen von Substanz, die beim Triäthylaminalaun sowie beim Propylaminalaun zur Verfügung standen, versuchte F. Gille unter Anwendung eines Mikrodestillationsapparates ebenfalls die Natur des vorliegenden Amins aus dem gewonnenen Hexachlorostannat zu erkennen. In beiden Fällen bildeten sich reguläre Oktaeder, deren Lichtbrechung sich aber nur in dem einen Falle einwandfrei als die des Ammoniumsalzes bestimmen ließ. Weil man die kleine Menge nicht genügend reinigen und trocknen konnte, blieb es im zweiten Falle nur wahrscheinlich, daß auch hier Ammoniakalaun vorgelegen hatte.

Um die Natur der Base in den übrigen Alkylaminalaunen, die in Dichte und Lichtbrechung mit dem Ammoniakalaun übereinstimmten, einwandfrei zu ermitteln, blieb also nur noch ein Nachweis durch mikrochemische Elementaranalyse übrig. Von der Firma Feinchemie G. m. b. H. Tübingen wurden solche Analysen von dem erwähnten neu hergestellten »Trimethylaminalaun« sowie vom Tetramethyl-, Propyl-, Amylamin-, schließlich auch vom Coniinalaun ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Vermuteter Alaun	Einwaage in mg	Gefundene Zusammensetzung				Vermutete Zusammensetzung	
		CO_2		H_2O			
		mg	%	mg	%	CO_2%	H_2O%
$NH(CH_3)_3Al$	5,377	0,050	0,9	3,11	57,7	26,6	61,8
$N(CH_3)_4Al$	8,069	0,090	1,12	4,27	52,92	34,55	63,7
$NH_3C_3H_7Al$	5,252	0,070	1,3	2,72	51,8	26,6	61,8
$NH_3C_5H_{11}Al$	3,101	0,000	—	1,69	54,49	42,03	65,34
$NH_2C_8H_{16}$	3,270	0,069	2,11	1,76	53,82	62,47	67,1
NH_4	—	—	—	—	—	0	57,7

Daraus ist zu ersehen, daß in allen untersuchten Fällen die geringe Ausbeute an kleinen Kristallen lediglich aus Ammoniakalaun bestanden hat. Die geringen Mengen von CO_2, die gefunden wurden, sind leicht durch das nie ganz von der eingeschickten Substanz zu entfernende doppelbrechende Sulfat zu erklären. Hierauf sowie auf die sehr geringen Mengen, die als Einwage zur Verfügung standen, sind auch wohl großenteils die sonstigen Abweichungen der Analysenergebnisse von der in der letzten Reihe aufgeführten theoretischen Zusammensetzung des Ammoniumalauns zurückzuführen. Es sei erwähnt, daß unter H_2O natürlich nicht nur das Kristallwasser gefunden und berechnet worden ist, sondern auch das aus dem Wasserstoff der Alkylamine entstandene Wasser. Nach diesen Ergebnissen, die die bereits aus Dichte- und Lichtbrechungsbestimmungen folgende Gleichheit der untersuchten Alaune mit Ammoniakalaun zweifelsfrei festgestellt haben, war es unnötig, auch von den übrigen »Alkylaminalaunen« durch mikrochemische Analyse nachweisen zu lassen, daß sie ebenfalls Ammoniakalaun waren.

Fragt man sich nun, auf welche Weise Ammoniakalaun aus den Alkylaminsulfatmutterlaugen entstehen konnte, so kommt man zu der Antwort, daß Ammonium offenbar bereits in mehr oder minder kleinen Beimengungen in den Alkylaminpräparaten enthalten war. So gab die Firma Kahlbaum für das von ihr gelieferte 10prozentige Tetraäthylammoniumhydrat an, daß hier niedere Amine und Spuren von Ammoniak in Frage kämen. Wenn sich aus diesen Spuren die beobachteten Mengen von Ammoniakalaun, insbesondere bei tieferen Temperaturen, abscheiden sollten, so war allerdings zu fordern, daß Ammoniakalaun in den für Alkylaminaluminiumdoppelsulfate gesättigten Lösungen praktisch unlöslich sein müßte. Diese Folgerung fand sich auch bei der Nachprüfung bestätigt. Ammoniakalaunsplitter lösten sich in solchen Lösungen überhaupt nicht oder nur ganz unmerklich.

Nach dem Vorhergehenden ist es nun sehr unwahrscheinlich, daß in den von Ch. Fabre (a. a. O.) angeblich erhaltenen, zahlreichen Alkylaminaluminiumselenatalaunen wirklich Alkylamin in den nur als kleine Oktaeder beschriebenen Kristallen enthalten gewesen sein soll. Vielmehr darf auch hier als sicher angenommen werden, daß diese Kriställchen nur $NH_4Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ gewesen sind. Einen Versuch einer Analyse oder sonstige Bestimmungen hat Ch. Fabre nicht ausgeführt. Eigene Versuche, die auf Grund der Angaben von Fabre angestellt wurden, um solche Alkylaminselenate auf dem Objektträger zu erhalten, führten außer beim Monomethylaminselenatalaun zu keinem

Ergebnis. Über $NH_3CH_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ wird in einer weiteren Arbeit berichtet[1]).

Wenn die Hoffnung, die genannten Alkylaminalaune herzustellen, während jahrelanger Bemühungen trotz allem nie aufgegeben wurde, so waren daran neben den Beschreibungen in der Literatur, die sich nach Vorstehendem als falsch erwiesen haben, vor allem auch die Angaben über noch komplizierter zusammengesetzte Alaune wie Tribenzyl-, Cholin- und besonders Coniinalaun schuld. Denn von letzterem handeln recht ausführliche Mitteilungen von H. Traube (a. a. O.). Dieser hatte nicht nur die kristallographische Beschaffenheit, Ätzfiguren usw. der bis 1 cm großen Kristalle vom Coniineisen- und Coniinaluminiumalaun, sondern auch die chemische Zusammensetzung durch Analysen bestimmt (a. a. O. S. 627 und 629).

Bei den deshalb unternommenen eigenen Versuchen zur Darstellung von Coniinalaun wurde aus reinstem Coniin (Kahlbaum) mit der gleichmolekularen Menge Schwefelsäure zunächst Coniinsulfat hergestellt und dieses dann im Verhältnis 1:1 mit Aluminiumsulfat zusammengebracht. Hierbei ergaben sich bei langsamer Verdunstung in mit Watte verschlossenen Erlenmeyerkölbchen, sowie auch bei künstlich verlangsamter Verdunstung auf dem Objektträger, stets kleine Mengen von Alaunkristallen, die bis zu 0,5 mm Kantenlänge erreichten. Versuche, ihre Größe und Menge zu erhöhen, scheiterten stets an der alsbaldigen Ausscheidung von doppelbrechendem Doppelsulfat. Eine Dichtebestimmung dieses Materials ergab: $\underline{1{,}650 \pm 0{,}005}$, die Lichtbrechung (Einbettungsmethode) für n_D war $\underline{1{,}459 \pm 0{,}001}$. Diese Werte stimmten mit denen des Ammoniakalauns überein. Sicherheitshalber wurde noch eine mikrochemische Elementaranalyse ausgeführt. Diese bestätigte diese Angaben (vgl. Tabelle III, vorletzte Reihe).

Auch mit Pyridinaluminiumdoppelsulfatlösungen wurden ähnliche Erfahrungen wie mit dem Coniin gemacht. Es dürfte daher wohl fraglich erscheinen, ob die sonst noch in der Literatur erwähnten Alaune wie Tribenzyl-, Eisenoxydchininalaun usw. tatsächlich die darin vermuteten Basen enthalten haben. Eine optische Nachprüfung hat die Berechtigung dieses Zweifels auch an dem in Museen noch vorhandenen Material erwiesen. In P. v. Groths Chemischer Krystallographie 2, 555 ist bei Besprechung der Alkylaminalaune davon die Rede, daß in der Kristallsammlung des Mineralogischen Instituts der Universität München sich eine ausgezeichnete Kombination $\{210\} + \{111\} + \{100\}$ von Trimethylaminalu-

1) Z. Krist. **85**, 178. 1933.

miniumalaun sowie auch ein Exemplar von Cholinalaun befindet. Auf Wunsch stellte Herr Prof. Dr. B. Goßner, dem ich für sein liebenswürdiges Entgegenkommen hiermit bestens danke, Proben von den beiden Museumsstücken zur Verfügung. Die Lichtbrechungsbestimmung an einem Splitter von dem angeblichen Trimethylaminalaun erwies diesen, wie vermutet, als Monomethylaminalaun. Der angebliche Cholinalaun erwies sich durch Lichtbrechung, Dichte wie Flammenfärbung einwandfrei als gewöhnlicher Kaliumaluminiumalaun. Herr Prof. Goßner vermutet, daß der ursprüngliche Kristall, vielleicht durch Verwitterung, zu Verlust ging, und daß dann versehentlich in die entstandene Lücke ein großer (mindestens 5 cm dicker) *K*-Alaun gesetzt worden ist. Vielleicht ist der Kristall aber auch wirklich das Belegstück einer Kristallisation aus unreiner Lösung.

Von den Alkylaminalaunen waren also in der Tat nur die gleich am Anfang der gerade deshalb mit soviel Hoffnung auf Erfolg unnötig lange Zeit fortgesetzten Bemühungen erhaltenen, nämlich $NH_2CH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ und $NH_2(OH)HAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ allein darstellbar. In der nachfolgenden Arbeit[1]) sind diesen noch die ebenso leicht kristallisierenden $NH_3CH_3Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_2(OH)HCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ und $NH_3CH_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ hinzugefügt worden.

Mit Rücksicht auf diesen, den älteren Literaturangaben vollkommen widersprechenden Befund scheint es nützlich, einmal die wenigen Daten zu vergleichen, die über Analysen der angeblich erhaltenen Alaune vorliegen.

In Tabelle IV sind die berechneten Werte für SO_3, Al_2O_3 und H_2O (Kristallwasser) vom Ammoniak-, Monomethylamin-, Monoäthylamin-, Trimethylamin-, Propylamin- und Coniinalaun

Tabelle IV.
Zusammenstellung älterer Analysen von Alkylaminalaunen

	NH_4	NH_3CH_3	v. Alth	$NH_3C_2H_5$	v. Alth	$NH_3C_3H_7$	Reckenschuß	$NH(CH_3)_3$	$C_8H_{17}N$	Traube
SO_3	35,32	34,25	34,78	33,25	33,38	32,32	32,38	32,32	28,41	28,64
Al_2O_3	11,25	10,91	11,19	10,59	11,00	10,30	—	10,30	9,056	8,82
H_2O	47,69	46,26	44,97	44,90	45,30	43,64	44,83	43,64	38,369	38,74

1) Z. Krist. 85, 174. 1933.

neben den von den betreffenden Autoren für diese Alaune gefundenen in Gewichtsprozenten eingetragen. Die von v. Alth für Monomethylaminalaun ermittelten Werte stimmen bis auf den Kristallwasserwert, der etwas zu niedrig ist, mit dem berechneten verhältnismäßig gut überein. Dieser Alaun ist ja sicher auch Monomethylaminalaun gewesen. Beim Monoäthylaminalaun läßt sich auf Grund der vorangegangenen Ergebnisse vermuten, daß entweder Ammoniumalaun oder Monomethylaminalaun vorgelegen haben könnte, insbesondere auf NH_3CH_3-Alaun könnte die Analyse recht gut stimmen. Auch die Daten der Analyse von Reckenschuß für $NH_3C_3H_7$- bzw. $NH(CH_3)_3$-Alaun können unter Berücksichtigung einer nicht gerade sehr guten SO_3-Bestimmung durchaus auch auf NH_3CH_3-Alaun stimmen, der sicher vorgelegen haben wird. Dagegen stehen die ausgezeichnet auf die Zusammensetzung von Coniinalaun passenden Analysenergebnisse von Traube in einem unerklärlichen Widerspruch zu dem in der vorliegenden Arbeit aus Coniinaluminiumsulfatlösungen gewonnenen Material, das optisch wie chemisch als Ammoniumalaun bestimmt wurde.

Nach den vorstehenden Ergebnissen darf man als sicher annehmen, daß außer Monomethyl- und Hydroxylaminalaunen weder weitere Alkylaminalaune, noch solche mit komplizierteren organischen Radikalen bestehen. Damit fallen natürlich auch die von K. Spangenberg[1]) erörterten Schwierigkeiten hinsichtlich der Symmetrie- und Zähligkeitsbedingungen von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen im Raumgitter von Coniinalaun und ähnlichen weg. Für die tatsächlich Bestehenden (Monomethyl- und Hydroxylaminalaun) treten derartige Schwierigkeiten gar nicht auf, wenn als zugehörige Raumgruppe wegen der nur vierzählig im Elementarparallelepiped vorhandenen C- bzw. O-Atome nicht T_h^6, sondern T^4 angenommen wird.

6. Zusammenfassung.

1. Es wurde versucht, von nachstehenden teilweise in der Literatur bereits als dargestellt beschriebenen Alkylamin- und sonstigen substituierten Ammoniumaluminiumsulfatalaunen die mit den folgenden komplexen Radikalen als einwertigem Kation darzustellen und näher zu untersuchen:

1 a) NH_3CH_3[2])	2 a) $NH_3(C_2H_5)$[2])	3 a) $NH_3(C_3H_7)$[2])
1 b) $NH_2(CH_3)_2$	2 b) $NH_2(C_2H_5)_2$	4 a) $NH_3(C_4H_9)$
1 c) $NH(CH_3)_3$[2])	2 c) $NH(C_2H_5)_3$	5 a) $NH_3(C_5H_{11})$[2])
1 d) $N(CH_3)_4$	2 d) $N(C_2H_5)_4$	6) $NH_3(OH)$[2])
		7) $C_8H_{17}N$[2]).

1) K. Spangenberg, Z. Krist. 64, 523. 1926.
2) In der Literatur als dargestellt angegeben.

2. Dabei wurde gefunden, daß nur mit Monomethylamin und Hydroxylamin leicht sich große Kristalle {111} + {210} + {100} bzw. {111} + {100} bildeten, die auch wirklich diese Basen enthielten. Soweit für Dimethylamin und Trimethylamin ebenfalls große Kristalle erhalten wurden, erwiesen sie sich aber bei der Untersuchung hinsichtlich ihrer Dichte und Lichtbrechung als identisch mit Monomethylaminalaun. Dies wurde auch chemisch nachgewiesen. Es ergab sich, daß in den käuflich als chemisch rein bezogenen Aminen in einigen Präparaten größere Mengen von Monomethylamin enthalten waren.

3. Trotz jahrelanger mühevoller Kristallisationsversuche ließen sich unter wechselnden Bedingungen im Falle der 11 übrigen der genannten Alaune nur je einige hundertstel Gramm Substanz gewinnen. Die Dichte und Lichtbrechung, die nach der Schwebemethode bzw. mittels Einbettung sowie auf dem großen Refraktometer von C. Pulfrich nach Le Blanc ermittelt wurden, waren für alle so erhaltenen Kriställchen auffallenderweise vollkommen übereinstimmend mit den Werten des Ammoniumalauns. Der von F. Gille mit Hilfe der Alkylaminhexachlorostannate ausgeführte Nachweis sowie die mikrochemischen Elementaranalysen von der Firma Feinchemie (Tübingen) stellten ebenfalls die Identität mit Ammoniakalaun fest. Das Ammonium war auch hier allem Anschein nach in geringen Mengen als Verunreinigung im Ausgangsmaterial enthalten gewesen.

4. Von den in der Literatur angegebenen Alaunen sind $NH(CH_3)_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ bzw. $NH_3C_3H_7Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ offensichtlich mit Monomethylaminalaun verwechselt worden, während bei den übrigen entweder Monomethylamin- oder Ammoniakalaun vorgelegen haben dürfte.

5. Auch der von H. Traube zum ersten Male dargestellte und chemisch untersuchte Coniinaluminiumalaun wurde neu darzustellen versucht. Die geringe Ausbeute erwies sich nach Dichte- und Lichtbrechungsbestimmung sowie mikrochemischer Untersuchung als Ammoniakalaun.

6. Auch die zahlreichen von Ch. Fabre angeblich dargestellten Alkylaminaluminiumselenatalaune konnten bis auf den Monomethylaminselenatalaun[1]) ebenfalls nicht erhalten werden.

7. Von F. Gille wurden zur Nachprüfung der in den Alaunen vorhandenen Alkylaminbasen für einige Hexachlorostanate der Alkylamine Dichte und Lichtbrechung neu bzw. erstmalig bestimmt (siehe Tab. II S. 50).

---

1) Vgl. Z. Krist. 85, 178. 1933.

Systematic habit-variation in $KClO_3$ crystals produced by dyes.

By

Harold E. Buckley, D. Sc., and **Wesley Cocker**, M. Sc., Ph. D., in Manchester.

(With 6 figures.)

Introduction.

The coloration of crystals by dyes has been observed by numerous investigators in the past. M. von Scherr-Thoss (1) found that ammoniacal Haematoxylin (logwood) was absorbed by crystals of ammonium phosphate in a regular zoned manner; O. Lehmann (2) stated that different crystal-faces possessed different powers of attraction for dye molecules; other observations included those of de Senarmont on Haematoxylin with strontium nitrate tetrahydrate (3); the inclusion of Eosine in calcium oxalate by Kuy (4); of Congo-Red in sugar by Ambronn (5); of Nigrosine in KNO_3 by Retgers (6); and of Eosine and Haematoxylin in artificial crystals of gypsum by Maschke and Vater (7). Related to the work of these authors is that of A. Pelikan (8, 9) on the presence of colour in minerals (augite, barytes etc.) with emphasis on the particular effect called the "hour-glass structure".

P. Gaubert first studied the phenomenon at length and in detail (10, 12, 13, 14, 17) and especially (11, 15 and 16).

He showed how Methylene Blue attaches itself preferentially to the cube faces of the nitrates of *Pb*, *Ba* and *Ca*, at the same time modifying their habit, particularly in the case of $Pb(NO_3)_2$. He also crystallised phthalic acid with a range of dyes, Biebrich Scarlet, Methylene Blue, Methyl Blue, Malachite Green etc. and found (15) many to affect the crystal habit while being preferentially adsorbed into the growing crystal on certain planes. He also suggested the possibility of such preferential adsorption taking place with colourless impurities. Gaubert advanced the view that in addition to the entry of a dye into a crystal by some manner akin to solid solution, there was a second way, viz. that the growing crystal might take up, parallel to some crystallographic axis, small crystals of the dye which had deposited at the same time (syncrystallisation). Examples of the latter type will show pleochroitic effects in polarised light.

More recently, A. J. Walcott (18, 19) and H. E. Buckley (20) have gone over the $Pb(NO_3)_2$-with-Methylene-Blue experiments and W. G. France and his pupils have made considerable headway in a series of papers recently published (21, 22 etc.). France used the three alums, K, NH_4 and Cs, as crystallising material and studied the effects of a large number of dyes systematically chosen and falling into groups with related properties. He was unable, however to find any system in the manner in which dyes affected crystal-habit.

Thus if a certain dye influenced the habit of one alum, it did not necessarily influence the habit of any other alum nor did a closely related dye influence the habit of the same alum. His conclusions, in short, are as follows: The adhesion of a dye at the growing crystal-surface depends upon the residual valency force-fields in the surface, and on the presence and suitable arrangement of polar groups in the dye molecule (i. e. groups such as $COOH$, SO_3Na, NH_2, OH).

The presence of the dye in a colloidal state is not a necessity for adsorption to take place. Finally, that there is no simple rule for predicting the effect of a given impurity on a given crystal, i. e. the effect is specific to the impurity-molecule and to the nature of the crystal surface.

The present short survey would not be complete without a reference to the valuable work, on the same lines as the foregoing, of Robert Marc, especially as it was through reading some of his experiments that one of the authors (H. E. B.) was led to begin experiments with dyes on growing crystals (ref. 23, 24, 25, 26 and others).

Marc devised a method of estimating the degree of supersaturation of a solution by electrical conductivity measurements and subsequently studied many problems connected with crystallisation thereby.

Thus, he early concluded that when stirring of a solution was particularly vigorous, there was no diffusion-layer surrounding the crystal except to the extent of one or two molecules thick which he considered to be adsorbed on the crystal. His numerous experiments were chiefly carried out with a view to tracing the connection between the amounts of impurity in the solution and crystal respectively. They deal statistically with crystallisations in bulk, and not with single crystal surfaces. He did note, however, that crystals of K_2SO_4 were much modified by the presence in solution of Ponceau 2 R, Bismarck Brown or Quinoline Yellow, three dyes which he had found to have an enormous effect on the supersaturation of the salt. He also grew $KClO_3$ crystals in the presence of Ponceau 2 R but did not comment on the habit of

the crystals. When the crystallisations of K_2SO_4 and $KClO_3$ were repeated by one of the authors, (H. E. B.) using the same dyes as Marc, but growing larger crystals, capable of inspection by eye and of measurement on the goniometer, a change of habit of both kinds of crystal, startling in its magnitude, was at once apparent. Further, in each case (K_2SO_4 and $KClO_3$), a large number of related dyes had remarkably similar effects so that it was considered justifiable to carry out a long research.

As will be seen in part II, following, not only has interesting light been shed on the problem of crystal-habit variation, but it has been found possible to isolate certain groups in the dye molecules which are primarily responsible for the adsorption. In the research on $KClO_3$ given herewith, it was found possible to reject two dyes which had been wrongly labelled, viz. a specimen labelled Orange GG which had an effect on the crystals identical with that of Orange II and which ultimately proved to be Orange II, and a similar case with a sample wrongly labelled Hoffmann's violet. It will thus be seen that in the present instances, there are series of dye molecules which behave in a similar manner towards crystals growing in their presence and that a certain amount of prediction is possible. Similar remarks would seem to apply to crystallisations of K_2SO_4, $KClO_4$ and perhaps K_2CrO_4, though the results for these substances are not yet complete.

Part II. The nature and magnitude of the results.

In an earlier paper (27) are given the results of an investigation on the influence of inorganic ions on the habit of $KClO_3$ crystals. It was found that all the ions with the single exception of Cr_2O_7'' were effective in one manner only, viz. in the enhancement of the clinodome, {011}.

The power to achieve this end varies considerably, from weak ions, such as SO_4'', in which the (011) planes are definitely enlarged but are never able to assume predominance over the (001) planes, to ions such as CrO_4'', AsO_4'' and PO_4'' which, at concentrations near the saturation-point of their respective salts (K_2CrO_4, etc.) are able to cause the crystals of $KClO_3$ to elongate considerably on the "a" axis. In passing, it may be remarked that the (101) planes of $KClO_3$ are nearly normal to an axis of pseudotrigonal symmetry, yet none of the aforesaid ions finds the conditions suitable for attachment at a threefold point (such as the oxygen-triangle of a ClO_3' ion might be expected to do).

With $KClO_3$, the dye particles (ions?) always affect the (011) planes. The power of these substances to modify the crystal-habit is,

however, out of all proportion to that shown by the inorganic ions. Quite a small amount of dyestuff will, if of the appropriate type, cause the crystals to grow as excessively fine needles, often quite as thin as hairs and several centimetres in length. Since it is impossible to judge the relative powers of two substances, both of which cause a crystal to appear as hairs, a special standard of reference was decided upon. This depends upon the observation that at a certain concentration of impurity, the habit begins to show a marked change, due to the assumption of predominance of the modified planes (011 in this case). When a given impurity has only a feeble effect, no amount of it in solution will cause more than a moderate change in the crystal-habit; when, however, there is a fairly big change in crystal-habit with a small concentration of impurity, there arrives a concentration of the latter at which the habit of the crystals begins to depart fundamentally from the common one. Thus, with $KClO_3$ crystals, the earlier stages of the habit-change consist of progressively bigger changes in the size of {011} on tablets formed chiefly by the predominant (001) faces; at a certain concentration, the crystals appear to be a mixture of tablets on which {001} is a little bigger than {011} and of prisms which really consist of the clinodome, {011} with {001} accompanying but subordinate; at a concentration a little higher than this the crop will be found to consist of nothing but the needle-shaped crystals. The intermediate stage is shown in Plate I and will be found to be fairly sharply defined, e. g. with a number of trials, if the value .0002 be arrived at, the effect at this concentration is distinguishable from that produced by either .00015 or .00025 gm of the same sample of dye. It has been the author's experience that different samples of the same dye obtained from different sources are at times liable to slight fluctuations in their effectiveness, but not usually outside the limits given by the above figures. Much more serious in joepardising the results is the possibility of performing the crystallisations themselves under differing conditions. Thus when crystallisation is rapid, as for example, when occurring on a micro-slip in small bulk, a concentration of several times the amount of dye is needed to give the same results as a slow uniform crystallisation would do; hence a moderate variation in the rate of deposition such as might occur on sudden slight cooling might easily lead to a value of dye (needed to give a certain result) 50% or more in excess of the appropriate value. Bearing these conditions in mind, the minimum quantity of a dye which will produce the "standard" or "critical" result described above, (and in which the rates of growth normal to {011} have been retarded

roughly about 8 to 10 times) has been determined and has been taken as a measure of the effectiveness of the dye. In Table I, the dyes have been placed in descending order of effectiveness.

Since there is no doubt that the effectiveness of the dye molecule to influence the growth of the (011) planes is due partly to the adhering power of the molecule, or more probably the dye-ion, and partly to the size, (a large molecule obviously obstructing the crystal-growth subsequent to its adhesion more so than a small one), an effort has been made to separate the two functions. If A be taken as the adhesion-factor, O the obstruction-factor and Q the quantity described above the minimum necessary to produce the so-called standard result, then $\frac{k}{AO} = Q$ (the power to cause habit-change being proportional to the reciprocal of the two factors); if, then, as a first approximation, the obstruction factor be taken as proportional to the molecular weight of the dye less the weight of the different Na atoms, (i. e. to the ion-weight, say J), then $\frac{A}{k} = \frac{1}{QJ}$. Hence, if we take the reciprocal of the product of Q and the ion-weight, the values so obtained will be directly proportional to the adhering power of the different dye-ions. This has been done in columns 4 and 5 of Table I. It must be remembered that there is a possibility that there will be much folding and overlapping in some of the more complicated dye-molecules and this may upset to some extent the exactness of the values for the adhering power. It is doubtful to what extent this will occur and further knowledge on the point is needed. Again, there is the possibility that K atoms will quickly adhere to the ion after it has secured itself in position on the crystal-surface and so increase its obstruction-factor. As a matter of fact, a set of values based upon this possibility were worked out and proved that very little change in the relative strengths of the dyes would be occasioned in this way; three or four dyes were found to change places with their immediate neighbours in the table but nothing was found to upset any of the conclusions reached and put forward in part III of this paper.

Certain dyes had a different effect, which seemed to take the shape of a more general interference with crystal-growth in other zones besides that parallel to the "a" axis. The effect is shown in Plate V of this paper. Congo-Red, Congo-Corinth and Benzopurpurin 4B showed this effect by itself and as these are well known colloidal dyes the effect may be described as due to interference of a colloidal nature; the vast majority of dyes were quite unlike this and had the {011} effect alone, while in

one or two cases, e. g. Alizarin-Red S, there was a strong {011} effect at the higher concentrations while the presence of a collateral effect of a colloidal nature only began to show itself near the "critical" concentration. That the {011} effect is able to mask the colloidal effect



Fig. 1. .01 gm Pyronine G to each gram of $KClO_3$ in solution; the so-called "critical" stage.

Fig. 2. .0005 gm Orange II to each gram of $KClO_3$.



Fig. 3. .001 gm Ponceau 2R to each gram of $KClO_3$.

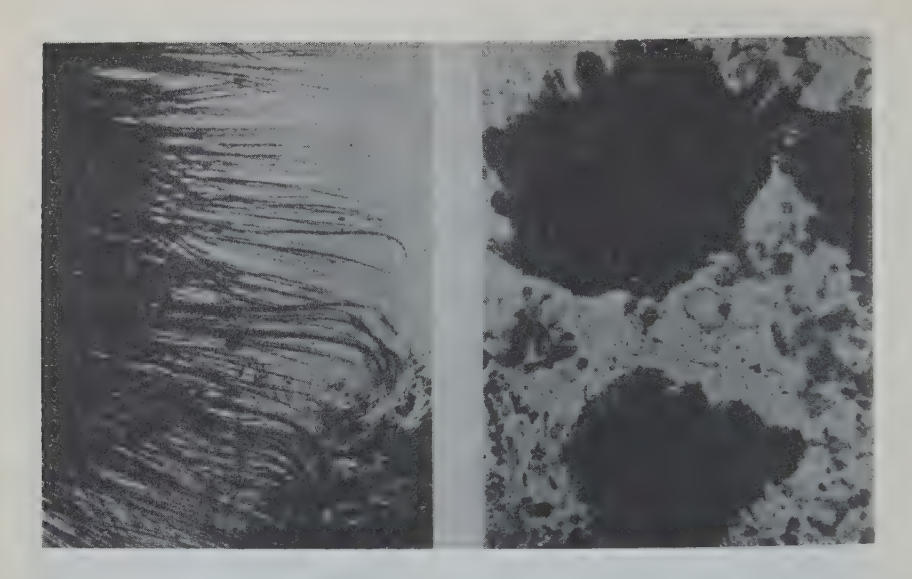


Fig. 4. .001 gm Trypan Red to each gram of $KClO_3$; i. e. about 50 "critical" value.

Fig. 5. .005 gm Alizarin Red S to each gram of $KClO_3$: the "colloidal" effect becoming manifest near the "critical" stage.

at the higher concentrations was proved by placing together as impurities, in a solution containing 10 gm $KClO_3$, .002 gm each of Trypan-Red and Congo-Red. At this concentration, the latter dye usually has an extremely strong effect of the collodial type but actually, the crystals produced were very long thin needles, just as though the Trypan-Red were in the solution alone.

Plates II, III, and IV show the progressive increase in the preponderance of {011} as the "critical" amount is exceeded by increasing amounts. In Plate IV many of the crystals are seen to be bent; this was caused by the withdrawal of the supporting mother-liquor.

Formulae for all the more important dyes are included in the Colour Index (28). It has to be remembered that these formulae do not necessarily represent the real configuration of the molecules in space. Thus, the $-N=N-$ group is usually shown with a wide separation between the two atoms, but this is purely a convenience to enable the large naphthalene residues to be simply portrayed.

It should not be overlooked that, apart from theoretical considerations, the information given in the present paper, if extended, could be developed so as to be of assistance in the identification of many dyes.

Table I.

Effective substances.

No.	Name of Dye, etc.	Quantity (Q)	QJ	$\frac{A}{k}$
1.	Trypan Red	0.00002	0.01774	56.37
2.	Nigrosine	0.00002	?	?
3.	Orange I	0.000075	0.02452	40.75
4.	Orseilline BB	0.00005	0.02690	37.17
5.	Trypan Blue	0.00005	0.04340	23.04
6.	Diamine Sky Blue A Direct Blue RBA	0.00005	0.04500	22.22
7.	Diamine Sky Blue FF Brilliant Benzo Blue 6B	0.00005	0.04500	22.22
8.	Orange II	0.00015[1]	0.04905	20.39
9.	Quinoline Yellow S	0.00015	0.06490	15.41
10.	Sulphon Black R	0.00015	0.07950	12.58
11.	Ponceau 4 GB	0.00025	0.08175	12.23
12.	Ponceau 2 R	0.00020	0.08680	11.52
13.	Acid Bordeaux B	0.00020	0.09120	10.96
14.	Orange IV	0.00030	0.10560	9.47
15.	Metanil Yellow Extra	0.00030	0.10560	9.47
16.	Naphthol Red	0.00020	0.10700	9.35
17.	Resorcinol Yellow	0.00045	0.13185	7.59
18.	Indian Yellow GR	0.00030	0.13260	7.54 C
19.[1]	Fast Red Extra[1]	0.00030	0.13680	7.31
20.	Brilliant Croceine 9B	0.00020	0.14640	6.84 *a*
21.	Haematoxylin, (alk)	0.00050	0.14850	6.73
22.	Acid Brown R	0.00040	0.15080	6.64 C
23.	Methyl Orange, (alk)	0.00050	0.15200	6.57
24.	Alizarin Red S	0.00050	0.15850	6.31 C
25.	Orange I, (slightly acid)	0.00050	0.16350	6.12
26.	Indigo Carmine	0.00050	0.21500	4.65
27.	Alizarin Black S	0.00150	0.29850	3.35
28.	Biebrich Scarlet	0.00100	0.51000	1.96 *a*
29.	Roccelline Extra	0.00200	0.75400	1.33 C
30.	Naphthol Green	0.00300	0.75600	1.32
31.	Acid Fuchsine	0.00200	0.92000	1.09
32.	*Na* β-Naphthalene Sulphonate	0.00500	1.03500	0.97
33.	Cloth Red BO	0.00200	1.07600	0.93
34.	Eriochrome Phosphine R	0.00300	1.09200	0.92
35.	Crystal Scarlet	0.00250	1.14000	0.88 *a*
36.	Neutral Red	0.00500	1.44500	0.69
37.	Methyl Orange, (acid)	0.00500	1.52000	0.66
38.	Crocein Scarlet 3B	0.00300	1.53000	0.65 *a*C

1) Also moderate effect on faces in zone [010]. e. g. (101), (100), (10$\bar{1}$).

Table I (continuation).

No.	Name of Dye, etc.	Quantity (Q)	QJ	$\frac{A}{k}$
39.[2])	Permanent Red 4B Extra[2])	0.00400	1.63200	0.61 a
40.	Phenol Phthalein, (alk)	0.00750	2.37750	0.42
41.	Alizarin Yellow 2G	0.01000	2.85000	0.35
42.	Pyronine G	0.01000	3.03000	0.33
43.	Orange GG	0.00750	3.04500	0.33 a
44.	Crocein Scarlet 3 BX	0.00750	3.30000	0.30 a
45.	Crumpsall Yellow	0.00750	3.36000	0.30 a
46.	*Na* β-Naphtholate	0.05000	7.15000	0.14
47.	Cleve's Acids	0.05000	8.25000	0.12

Dyes with $N—N$ and SO_3Na groups in ortho or peri position in molecule are marked a in last column. Dyes possessing a "colloidal" effect as well as the {011} effect are marked C.

2) Also moderate effect on {100}.

Table II.

Ineffective substances.

No. 48. Congo Red (colloidal effect with from 0.00002 gm upwards)
49. Congo Corinth (colloidal effect with from 0.00300 gm upwards)
50. Benzopurpurin 4B (colloidal effect with from 0.00300 gm upwards)
a 51. Methyl Red, ineffective
52. Janus (Diazin) Green, ineffective
53. Narceine, ineffective
54. Alizarin Yellow R, ineffective
a 55. Monolite Red P, ineffective
a 56. Monolite Red R, ineffective
a 57. Lake Red C, ineffective
58. Chrysoidine, ineffective
59. Bismarck Brown, ineffective
60. Night Blue, ineffective
61. Magenta, ineffective
62. Crystal Violet, ineffective
63. Methyl Violet, ineffective
64. Hoffmann's Violet, ineffective
65. Malachite Green, ineffective
66. Acid Phenol Phthalein, ineffect.
67. Eosine, ineffective
68. Erythrosine, ineffective
69. Fluoresceine, ineffective
70. Phenosafranine, ineffective
71. Methylene Blue, ineffective
No. 72. Haematoxylin (oxidised), ineff.
73. Naphthol Yellow S, ineffective
74. Naphthionates of *Na* (1-2- and 1-4-), ineffective
75. Alizarin (alk), ineffective
76. Purpurine (alk), ineffective
77. Neville & Winther's Acid, ineff.
78. *Na* a-Naphthalene Sulphonate, ineffective
79. *Na* a-Naphtholate, ineffective
80. *Na* a-Naphthylamine Hydrochloride, ineffective
81. *Na*-Sulphanilate, ineffective
82. *Na*-Benzene Sulphonate, ineff.
83. *Na*-*p*-dimethylaniline sulphonate, ineffective
84. *Na*-benzene Sulphonate *o*-carbocylate, ineffective
85. Naphthalene Scarlet, ineffective
86. Cloth Red G (insol. in $KClO_3$ solution), ineffective.

Dyes with $N{=}N—$ and SO_3Na (or $COO—Na$) groups in ortho or peri positions marked a.

3. Orange I.

4. Orseilline BB.

12. Ponceau 2R.

5. Trypan Blue.

13. Acid Bordeaux B.

15. Metanil Yellow Extra.

20. Brilliant Croceine 9 B.

27. Alizarin Black S.

22. Acid Brown R.

28. Biebrich Scarlet.

3. Permanent Red 4B. Extra.

35. Crystal Scarlet.

41. Alizarin Yellow 2G.

Fig. 6.

Discussion of results.

A perusal of Table I, in conjunction with the formulae will show that, with scarcely an exception, the dyes which possess a sulphonate group with an $-N{=}N-$ group are most active in inhibiting growth

on the (011) planes of $KClO_3$. Thus, of the first 22 dyes arranged in order of adhering power, only two do not possess both these groups simultaneously. At an early stage in the research this was noticed and provided the first useful working hypothesis. The next step is to decide which of the two groups is actually responsible for the adhesion. Chemically, the SO_3Na group would seem the more reasonable, especially as the same effect on a lesser scale is obtained by using, say, the CrO_4'' ions and must therefore be anionic and not cationic as it would necessarily be if a tervalent N of the $-N=N-$ group were functioning. Does, then, the $-N=N-$ group have any genuine influence in "activating", somehow, the SO_3Na group and so rendering it more efficient, or has it no other influence that, say, increasing the size or rigidity of the molecule or ion? That the former view is correct seems to be shown by a comparison of the effectiveness of Orange II and Narceïne. The former dye is relatively simple in structure and at the same time very effective, yet the latter, although derived from the former by the addition of $NaHSO_3$, is quite ineffective. The reason appears to be that, through the destruction of the double bond between the N atoms (H joins the one N and SO_3Na the other) the $-\overset{|}{N}-\overset{|}{N}-$ group is no longer able to function in its capacity of stimulating the SO_3Na of the Orange II ion to greater power of adhesion. It must be conceded from the beginning, then, that the $-N=N-$ group may have a definitely stimulating effect on the adhering SO_3Na group. But there are one or two cases, e. g. Quinoline Yellow S and soluble Nigrosine and, though weaker, Indigo-carmine and Naphthol Green where a sulphonate group is very effective without the stimulus of an $-N=N-$ group. In these cases it is possible that some other group is "deputising" for an $-N=N-$ group, but the exact nature of such groups is uncertain. Again, in a few cases the dye seems to be able to cause habit-change without even the SO_3Na groups being present, e. g. Haematoxylin, Alizarin Black S and Neutral Red. These dyes are much weaker in their influence than the powerful azo-dyes and as each individual would need special consideration, it will perhaps be advisable to put this off until a little more is known of the nature of the forces involved in the azo-dyes, which form a large series eminently suited to this end.

Should a comparison be made of Ponceau 2R and Ponceau 4GB, it will be seen that the addition of an extra SO_3Na group has occasioned practically no change in adhering capacity (to the 011 faces); a further comparison of the effectiveness of Acid Bordeaux B (2 SO_3Na) and

Naphthol Red (3 SO_3Na) will bear this out. Hence it may be stated definitely that additional SO_3Na groups do not necessarily improve the adhering power of the dye-ions; the newly added groups may be situated in more neutral or sheltered parts of the ion. At the same time it would appear possible for two separate SO_3Na groups to be functioning with equal adhering power at the same time, but at opposite ends of a big molecule. This is shown by the fact that if we split up the huge symmetrical molecule of Trypan Blue, Diamine Sky Blue A or related dye, each half is almost exactly a Ponceau 2R molecule and the adhering powers of the two types are similarly related (23, to 11 in Table I, last column). But there are a number of considerations which go to show that the position of the SO_3Na in the molecule with respect to the —N=N— group may have an important bearing on the resultant effectiveness of the dye. The most effective positions appear to be the 1—4, (para) points of a benzene ring, as shown by Orange I, Orange II and Orseilline BB. On the other hand, if the —N=N— and SO_3Na groups occupy 1—4 positions of a naphthalene residue (Acid Brown R, Roccelline Extra), they are by no means so effective. That this is due to some kind of hindrance set up by the adjacent "empty" ring would appear to be verified by the further observations that while Alizarin Black S is fairly effective, Alizarin itself is impotent. The most effective position in a naphthalene residue for an SO_3Na group is probably the 6, though if we compare Diamine Sky Blue A with D.S.B. FF, it will be seen that the 5 position (or the 7 ?) is about as good; and it does not appear to matter whether the —N=N— group is attached to the naphthalene residue in the 1 or 2 positions.

The first real glimpse of the extent to which position in the molecule can influence the attaching power of the groups was afforded by the behaviour of Biebrich Scarlet. This dye is, compared with many other dyes of apparently similar type, relatively ineffective. A glance at Table I, col. 5 will indicate that it has about one thirtieth the power to attach possessed by Trypan Red. Other unsymmetrical disazo dyes were experimented with to see if it were a property of this class of dye, but the results for Orseilline BB showed that it was related to the structure of Biebrich Scarlet itself. The most important point of difference between Biebrich Scarlet and dyes previously considered is that the former has an SO_3Na group ortho to an —N=N—group in the molecule. This is actually the cause of the relative ineffectiveness of this dye, for many other dyes were subsequently investigated with similarly related groups and all were found to be weak, many in fact being quite

ineffective. The 8 (peri) position in the naphthalene residue, (with —*N*=*N*— at either 1 or 2) is also fatal for strong adhering power when occupied by an SO_3Na group. Tables I and II show many examples of weak or ineffective dyes possessing one or other of these features, e. g. weak — Brilliant Croceine 9B, Crystal Scarlet, Orange GG, Crumpsall Yellow; ineffective — Lake Red C, Monolite Red P, Monolite Red R. The attaching power of the dye-ion by virtue of its possession of SO_3Na groups in appropriate positions is paralleled to a slight extent by a similar activity on the part of the *COONa* group.

At best, the *COONa* group is very much weaker than the SO_3Na group, but several examples are on record in which the attaching power can only be by virtue of this group, e. g. Alizarin Yellow GG, Eriochrome Phosphine R and alkaline Phenol-phthalein. As in the case of the SO_3Na group, the *COONa* group is quite ineffective if adjacent to the —*N*=*N*— group (e. g. Methyl red) but functions when in the meta (1—3) position.

A curious and important feature of the hindering effect of an ortho or 8 substituted SO_3Na group is that even when there is a separate —*N*=*N*— and SO_3Na association in a different part of the molecule the nett result is still a considerable lowering of the power to adhere to the crystal surface. Hence the comparatively poor effects of Brilliant Croceine 9B and Crocein Scarlet 3B.

Little can be said about the influence of other groups such as *OH* on the adhering power of the dye-ion, though it seems probable that when there is an *OH* group ortho to the —*N*=*N*— group, a slight loss in efficiency is occasioned. This is well brought out if we compare Orange I with Orange II. With the *OH* para to —*N*=*N*— the dye manifests about twice the adhering power as when in the ortho position. Acid Brown R and Roccelline Extra are similarly related. Many other dyes have the *OH* group ortho to —*N*=*N*—, particularly those formed by coupling with "R" acid, but if there is no other reason than this, the dye will not exhibit great weakness on this account alone. The difference in power between Trypan Red and Trypan Blue may be connected with the presence of ortho *OH* groups in the one case and not in the other. There is also an ortho SO_3Na group in Trypan Red, (in the benzidine portion) but for whatever reason, this does not militate against the dye possessing excellent adhering properties, for this dye is easily the most potent so far tried. Among other remarkable phenomena may be noted the behaviour of certain dyes towards alkalis. As a rule, with sulphonate dyes, there is no difference in behaviour in neutral or alkaline

solution unless the dye happens to be an indicator. In that case, the alkaline dye is usually more potent, e. g. Orange I loses seven-eighths of its power when a drop of acid is added, while that of Methyl Orange is reduced to one tenth. Most dyes containing a $COOH$ group are found as the free acid and in such cases, it is necessary to add alkali to get any effect at all. The strongest feature of it all is, however, the behaviour of Acid Brown R. This dye is identical with Orange I except that there is an extension of the benzene ring containing the SO_3Na group to form a naphthalene double ring. For some reason not at present known, the addition of this "empty" ring is itself sufficient to lessen the power of the dye as will be readily seen from a glance at the table (I). But whereas Orange I becomes weaker in the presence of a little acid, Acid Brown R actually becomes very weak in the presence of alkali.

Nothing further can be said about the influence of other groups as there is insufficient data to draw upon, but it may be pointed out that so far, the evidence points to the NO_2 groups having a detrimental effect when in the ring containing the $—N{=}N—$ group. Thus Indian yellow GR is slightly less effective than Orange IV, the only difference resting in the former dye possessing two or more NO_2 groups in the diphenylamine portion. The group seems to possess greater hindering power in the para position to the $—N{=}N—$ group. Thus, in Monolite Red P and Alizarin Yellow R a possible weak effect, such, for instance as given by SO_3Na and $—N{=}N—$ in ortho position to each other, is rendered completely void by the additional influence of a para NO_2 group. Again, Naphthol Yellow S is ineffective.

A simpler example which may possibly shed light on the more complex problems cited above, is afforded by the effects of 2-naphthalene sulphonate of sodium and sodium 1-2-naphthionate. The former has a power which is of the order of half that of Biebrich Scarlet, i. e. for so simple a body, it is fairly powerful. Yet the addition of an NH_2 group in the 1-position, to form the latter compound, completely cancels the effect.

Further considerations must await a better understanding of molecular dimensions and configuration. Many other experiments are being carried out, using K_2SO_4 and other crystals and, while far from complete, already a rough parallelism between dye-effects on the different crystals can be traced. While it can be definitely asserted that whole groups of related dyes, such as the triphenylmethanes, are ineffective on $KClO_3$ and on K_2SO_4, it must not be supposed that these dyes never find conditions suitable for adhesion to a certain set of

crystal-faces. In Gaubert's experiments with phthalic acid, for instance a number of dyes which are here described as inert are able to attach themselves to certain crystal-planes and so to modify the habit. The conditions there-found, with organic ring molecules in the crystal-structure, make it easier for these relatively inert dyes to adhere.

In the earlier paper (27), on $KClO_3$ the view was taken that the mode of adhesion to the affected 011 planes was different from that of any of the other planes studied on other crystals. These latter always possessed oxygen-triangles or oxygen-pairs (i. e. a face or an edge of the ion-tetrahedron) parallel to their surfaces or inclined at a small angle to them. An error in the reading of a parameter in Zachariasen's structure (29) led one of us (H. E. B.) to the above view but the construction of a model, to scale, showed at once that the 011 planes of $KClO_3$ had oxygen-pairs which, if not parallel to the surface, could be brought to any desired approximation to the parallel by an alteration of the tilt of the ClO_3 groups. These planes would then be brought into accord with the other planes, such as 100, 011, 110, 001 on $KMnO_4$; 001, 010, 110 on K_2SO_4; 111 on $NaClO_3$; 001, 010, 110, 111 on K_2CrO_4, all of which possess either O_3-triangles or O_2-pairs parallel, or nearly so, to their surfaces. The tilt of the O_2-pairs from the 011 surfaces required by the crystal-structure (about 18°) seems a little high and probably some rotation of the ClO_3 group in the structure may lead to a truer model. Whatever views are taken on the modus-operandi of the attachment, there is no doubt that it is identical in nature in the two cases of inorganic ions and large dye-ions and only varies in magnitude.

IV. Summary of results.

1. The property which many inorganic ions possess of modifying the habit of $KClO_3$ crystals, due to a partial inhibition of growth on the (011) planes thereof, is found to be possessed by many dyestuffs.

2. The stronger of the dyes are hundreds of times more powerful than the most powerful of the inorganic ions: ammonium molybdate is intermediate in its effectiveness and about equal to the thirtieth dye on the list.

3. The seat of the attaching power in the dye molecule has been located in the SO_3Na group. Many dyes possessing this group are moderately effective but when it is associated with the $—N{=}N—$ group, the effect is usually tremendously increased while an effective dye may be rendered ineffective if the double bond between N and N is saturated (e. g. Orange II to Narceine).

4. Should there be an —$N{=}N$— group in the ortho or peri position to the SO_3Na group then the effectiveness of the dye-ion is partially or wholly nullified; this is the case, even when there are other SO_3Na and —$N{=}N$— groups in the dye-ion.

5. Azo-dye hydrochlorides, Xanthene, Triphenylmethane and many other types of dyes are ineffective, but alk. Haematoxylin is fairly powerful.

Results for over 80 dyestuffs and covering 320 separate crystallisations in a thermostat are included in the present work.

References.

1. von Scherr-Thoss, Wied. Ann. **6**, 270—87. 1879.
2. O. Lehmann, Z. physikal. Ch. **8**, 543. 1891.
3. de Senarmont, Pogg. Ann. **91**, 491. 1854.
4. Kuy, Ber. Dtsch. bot. Ges. **5**, 387. 1887.
5. Ambronn, Ber. Dtsch. bot. Ges. **7**, 113. 1889.
6. Retgers, Z. physikal. Ch. **10**, 536. 1892 and **12**, 582—622. 1893.
7. Maschke u. Vater, Z. Krist. **33**, 57—71. 1900.
8. Pelikan, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **13**, 258. 1892.
9. Pelikan, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **16**, 1—64. 1896/7.
10. Gaubert, Bull. Soc. min. France **17**, 123. 1894.
11. Gaubert, Bull. Soc. min. France **23**, 211—21. 1900.
12. Gaubert, Bull. Soc. min. France **27**, 233—38. 1904.
13. Gaubert, Bull. Soc. min. France **27**, 238—45. 1904.
14. Gaubert, Bull. Soc. min. France **28**, 180—84. 1905.
15. Gaubert, Bull. Soc. min. France **28**, 286—304. 1905.
16. Gaubert, Bull. Soc. min. France **25**, 223—60. 1903.
17. Gaubert, C. r. **151**, 1134—36. 1910.
18. Walcott, Amer. Min. **2**, 221—39. 1926.
19. Walcott, Amer. Min. **2**, 259—78. 1926.
20. Buckley, Z. Krist. **76**, 147—68. 1930.
21. Lash and France, J. physical Chem. **34**, 724—36. 1930.
22. France, Colloid. Symposium Annual **1930**, 59—87.
23. Marc, Z. physikal. Ch. **68**, 104—14. 1909.
24. Marc, Z. physikal. Ch. **75**, 710—32. 1911.
25. Marc, Z. physikal. Ch. **79**, 71—96. 1912.
26. Marc, Z. physikal. Ch. **82**, 31—49. 1932.
27. Buckley, Z. Krist. **82**, 31—49. 1932.
28. The Colour Index, Edit. F. M. Rowe, D. Sc. F. I. C.; Publ. by The Society of Dyers and Colourists, Bradford. 1924.
29. Zachariasen, Z. Krist. **71**, 501—516. 1929.

The Crystallography Department of the University of Manchester,
22nd Oct. 1932.

Received November 21st 1932.

The Determination of Crystal Orientation.

By

J. Thewlis,

Physics Department, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex.

(With 10 figures.)

Introduction.

All problems of the determination of orientation ultimately resolve themselves into the problem of calculating the crystallographic indices of some direction[1]) in a body from the angles which certain crystallographic planes make with this direction. The main object of the present paper is to describe a graphical method of performing this calculation. Formulae are also given for making the calculation without graphs. Owing to the time taken in preparing the graphs the method is no quicker than the straightforward method of calculation in cases of isolated determinations of the orientations of substances belonging to other than the cubic system. For cubic crystals, however, or for crystals of other systems in cases where, as often happens, the orientations of several specimens of the same substance have to be determined, the method effects a considerable saving of time, since the required indices (or direction cosines) can be read straight off, once the graphs have been prepared. In all cases the possibility of error is reduced.

Types of orientation.

Before describing the method of constructing the graphs and the manner of their application, three main types of problem with which we are concerned in the determination of orientation will be discussed and their solution outlined.

(a) The orientation of a single crystal. — The crystal may or may not have faces developed. In the case of a metal crystal for instance, there are no faces developed and the only way of definitely determining the orientation is by an X-ray method.

1) The indices of a direction are given as those of the plane to which the direction is normal and are not necessarily integers. They will be written in square brackets.

The crystal is rotated in a monochromatic X-ray beam about that direction, the indices of which we desire to determine. If a photographic plate is set up at right angles to the beam, the resulting photograph consists of spots lying on concentric circles. Corresponding to each spot there must be a certain "reflexion plane" of the crystal which makes a definite angle with the axis of rotation. The angle Φ between the normal to this plane and the axis of rotation is given by the equation

$$\cos \Phi = \cos \nu \cos \theta$$

where θ is the Bragg angle of reflexion and ν is the angle measured on the plate, between a line parallel to the axis of rotation and the line joining the central spot to the spot under consideration. A study of Fig. 1 will make clear what is meant. O is the central spot and A is the reflected spot considered.

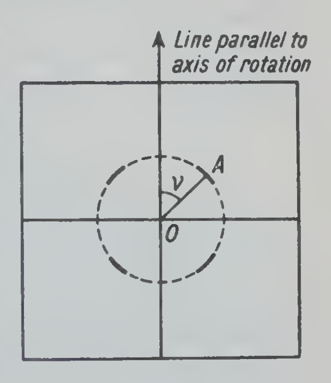


Fig. 1.

By calculation, details of which are given later, the indices of the axis of rotation can usually be determined from the values of Φ for three spots lying on the same circle. This calculation is eliminated by the use of the graphs and the indices or direction cosines of the axis of rotation can be obtained directly.

(b) Simple fibre-structure. — By simple fibre-structure is meant that type of structure of which a cold-drawn metal wire is characteristic, in which one direction (the fibre-axis) in the crystal aggregate has approximately the same indices in all the crystallites. An X-ray photograph of a substance possessing such a structure is the same as that of a single crystal of the substance rotated about this direction. The problem of the determination of the orientation is therefore the same as that of the determination of one direction in a single crystal.

(c) Complex fibre-structure. — By complex fibre-structure is meant that type of structure in which there is more than one direction which has approximately the same indices in all the crystallites. The orientation can be specified by giving the indices of two directions and the geometrical relationship of these two directions to each other. In the case of a cold-rolled metal, for example, it is usual to give the indices of the direction of rolling and one of the directions at right angles to it (usually the normal to the foil).

A very satisfactory method of obtaining the angles between the various "reflexion planes" and the directions which it is desired to determine, is to use a stereographic projection of the specimen, on which the poles of the planes are plotted[1]). A method for obtaining the mean positions of the poles on the projection has been described in a previous paper[2]). These having been obtained, the required angles can be read off from the projection and the present graphical method can be applied to find the indices of the required directions.

Construction of the Graphs.

As already indicated the graphs relate the directions in a crystal to the angles which they make with the normals to various reflexion planes. The indices (or direction cosines as the case may be) are represented by the abscissae and ordinates of the graphs, each point on a graph representing a definite direction. Curves are drawn for each reflexion plane considered, which join all points for which the corresponding directions make the same angle with the normal to the reflexion plane in question. There is, in fact, a set of lines of constant angle for each reflexion plane. The point of intersection of the curves corresponding to the angles between the required direction and the normals to the appropriate reflexion planes, gives the indices of the direction. The details of construction for the cubic system will now be discussed and then the other systems will be considered.

(a) Cubic system. — The first problem is to represent three indices by two co-ordinates. This is easily done if we remember that the indices may be considered as ratios. The highest index of the three is assumed to be unity and the other indices are reduced in proportion. Two co-ordinates, therefore, each ranging from -1 to $+1$ will suffice to represent all possible indices. In the following the indices of the required direction are represented by p, q, and r, and the value of q has been put at unity.

As a step towards drawing the set of curves of constant angle for a given reflexion plane, it is convenient to prepare curves connecting Φ with r, for a series of constant values of p. By the use of these the required set of curves may easily be constructed. The angle Φ between the normal to a reflexion plane (hkl) and a direction $[pqr]$ is given by:

$$\cos \Phi = \frac{hp + kq + lr}{\sqrt{[(h^2 + k^2 + l^2)(p^2 + q^2 + r^2)]}}.$$

1) See, for example, Wever, Z. Physik 28, 69. 1924 and Göler & Sachs, Z. Physik 41, 873. 1927. 2) Thewlis, Phil. Mag. 10, 953. 1930.

From this formula the auxiliary curves mentioned may be constructed immediately. For the (111) reflexion plane for example, the formula reduces to:

$$\cos \Phi = \frac{1 + p + r}{\sqrt{[3(1 + p^2 + r^2)]}}.$$

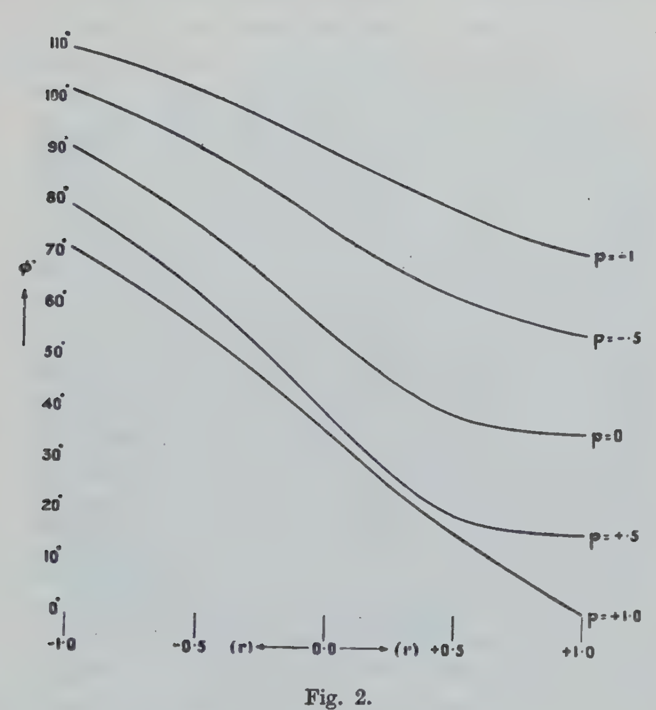


Fig. 2.

Fig. 2 shows the Φ—r graph for constant values of p, which is used in obtaining the final curves of constant angle for this plane. In order to obtain points on these final curves it is only necessary to read off the values of p and r from Fig. 2, for fixed values of Φ. By calculating Φ—r curves for a large number of constant values of p, any desired degree of accuracy of the final curves may be attained.

In the cubic system it is not necessary to work out separate graphs for the (111), ($\bar{1}$11), (1$\bar{1}$1) and (11$\bar{1}$) reflexion planes and the final graphs for this form (Fig. 3) can be drawn at once. The figures on the curves represent the angles Φ in degrees. For curves corresponding to angles greater than 90° the supplement is also given, since this would be the angle obtained from the photograph if the required point lay on such a curve.

In using the graphs for the cubic system it is sufficient to confine ourselves to regions of p and r between 0 and $+1$, since owing to the interchangeability of signs and indices there is symmetry about the ordinates and abscissae. The graphs have been drawn in full, however, for completeness.

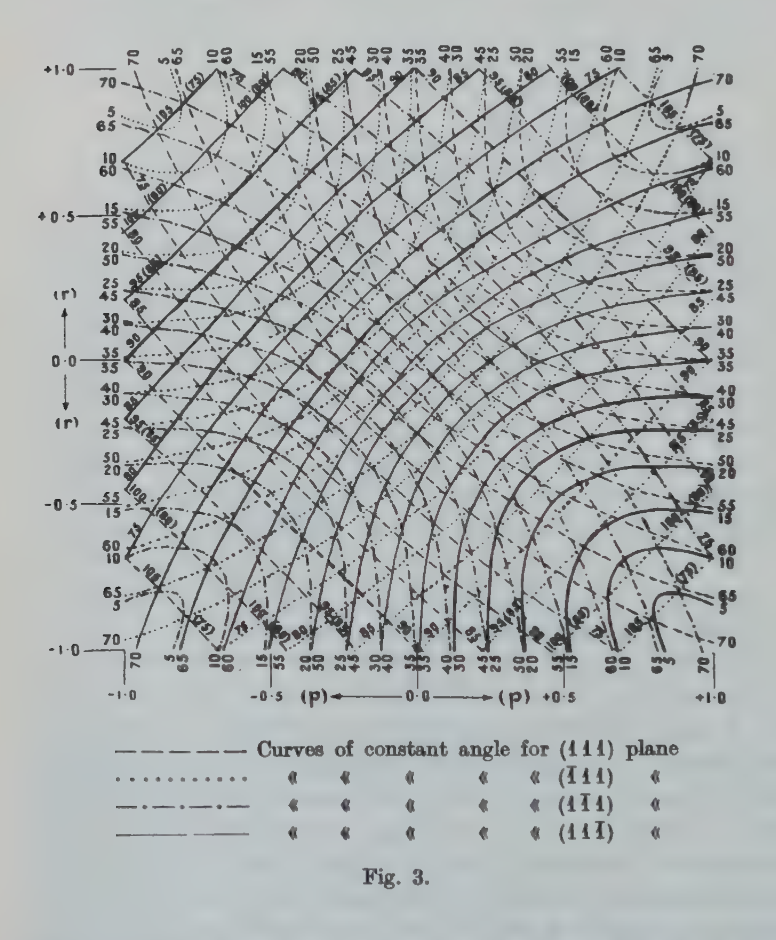


Fig. 3.

Figs. 4 and 5 show similar graphs for the {100} and {110} forms. The graphs are applicable to any cubic crystal since the various angles considered do not depend on the lattice size.

The {111}, {100} and {110} forms have been chosen because at least two of them will give rise to reflexions (from the second order in some cases) whether the structure is based on a simple cube, a face-

centred cube or a body-centred cube. Thus for a face-centered cube we shall get the (111), (200) and (220) reflexions and for a body-centred cube we shall have the (110), (200) and the (222) reflexions. Whilst it is usually possible to determine the indices of the required direction from one form alone it is sometimes necessary to check the result on another form in cases where ambiguity arises. This check is desirable in any case.

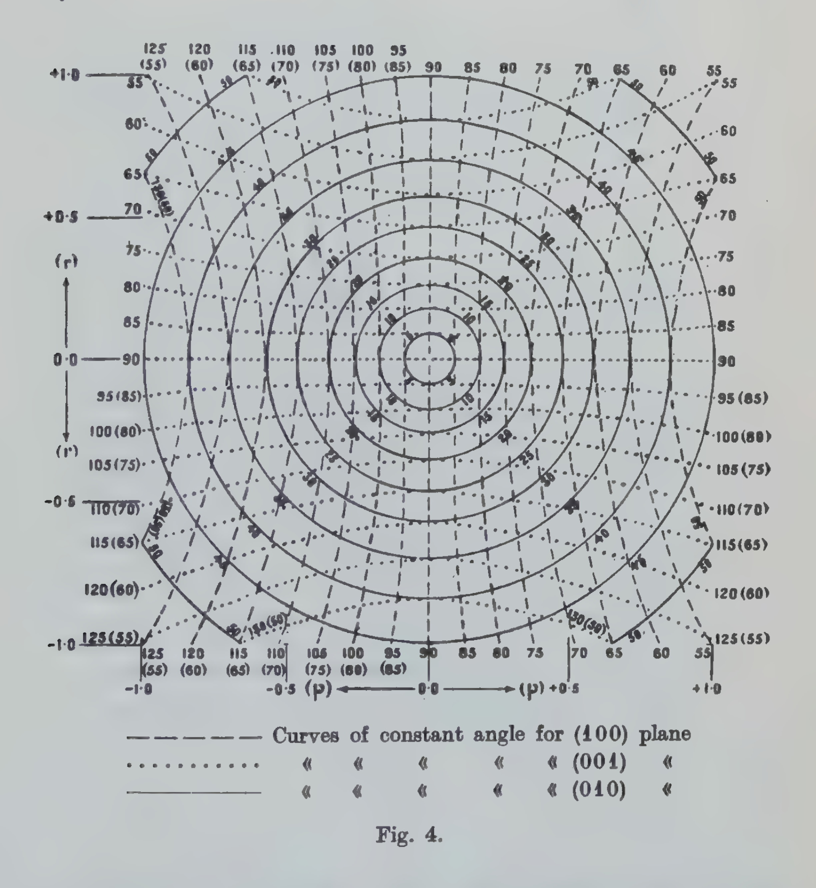


Fig. 4.

As an example of the use of the graphs the actual results obtained in an investigation on the orientation of rolled aluminium will be used. The fibre-structure was by no means perfect, and the mean positions of the poles of the various reflexion planes were obtained by means of a stereographic projection, from which the required angles were read off. These are given in column 2 of Table I.

If we take the {111} results and apply the graphs, considering the values of p and r from 0 to $+1$, we see that the appropriate curves of equal angle for all four reflexions do not cut quite in a point, but enclose a small area, the mid-point of which corresponds to the indices [0.63, 1.00, 0.62]. Similarly from the {200} results we see that the

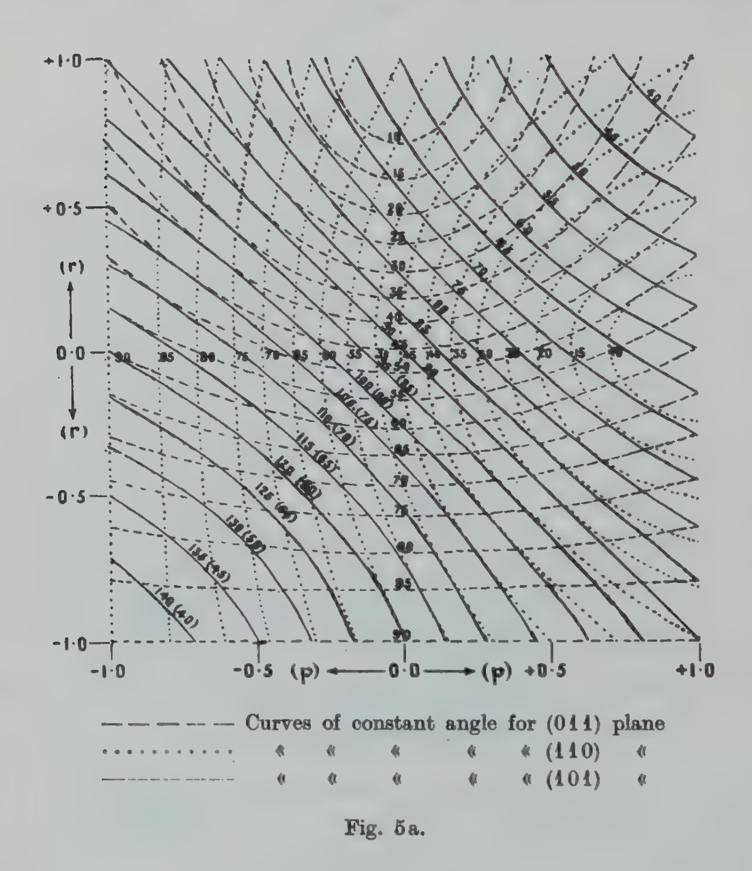


Fig. 5a.

curves of equal angle for all three reflexions give a point corresponding to the indices [0.72, 1.00, 0.66]. From the {220} reflexions we obatin the indices [0.56, 1.00, 0.56]. Taking the mean of these three sets of indices we obtain the result that the indices of the rolling direction are [0.64, 1.00, 0.61], or very nearly [353]. The various values of Φ, obtained from the graphs for these indices are given in the last column of Table I.

Table I. Angle between rolling direction and normal to reflexion plane.

Reflexion form	Observed	Obtained from graph for indices [0.64, 1.00, 0.61]
{111}	13.5°	13.0°
	63.5	63.0
	64.0	64.0
	85.2	84.0
{200}	44.5°	41.0°
	59.0	61.0
	62.0	62.5
{220}	30.0°	30.0°
	31.0	31.0
	51.5	49.0
	75.5	78.0
	75.7	79.0
	90.0	89.0

– – – – – – Curves of constant angle for $(01\bar{1})$ plane
. . . . « « « « « $(\bar{1}10)$ «
———— « « « « « $(\bar{1}01)$ «

Fig. 5b.

(b) Rhombohedral system. — In this system, since the indices are interchangeable the same method of representing them may be used as in the cubic system, i. e., the highest index is assumed to be unity and the other two are represented by two co-ordinates, each ranging from -1 to $+1$.

The angle Φ between the direction $[pqr]$ and the normal to a reflexion plane (hkl) is now given by

$$\cos\Phi = \frac{A(hp+kq+lr)+B[h(q+r)+k(r+p)+l(p+q)]}{\sqrt{\{[A(h^2+k^2+l^2)+2B(hk+kl+hl)][A(p^2+q^2+r^2)+2B(pq+qr+pr)]\}}}$$

where $A = \sin^2\alpha$ and $B = \cos^2\alpha - \cos\alpha$, α being the angle which the rhombohedral axes make with each other for the particular crystal considered.

Here again it will be found useful to construct Φ—r curves for constant values of p (putting $q = 1$), before drawing the final graphs. Since the signs of the indices are not interchangeable as they are in the cubic system, there is not the same symmetry about the ordinates and abscissae, and the graphs must be drawn in full.

It is necessary to draw separate graphs for each crystal considered, since, generally speaking, the value of α varies from substance to substance.

The above formula for Φ is not suitable for the determination of orientation by calculation (i. e., without using graphs). The method of doing this for the rhombohedral system follows from the general method given later.

(c) Other systems. — In systems other than cubic or rhombohedral it is not possible to represent the indices by two co-ordinates, since they are not now interchangeable. However, a direction can be represented by two co-ordinates as before if direction cosines are employed. If the direction cosines of the direction are L, M and N, only L and M need be given, since $L^2 + M^2 + N^2 = 1$. If the ranges of L and M on the graph extend from -1 to $+1$ and N is always taken to be the positive value of $\sqrt{1 - L^2 - M^2}$, all possible directions will be represented and no ambiguity on account of the square root will arise.

In the general case (that of the triclinic system, from which the results for the other systems may be obtained) it has been found most convenient to refer to rectangular axes. The rectangular a axis coincides with the crystallographic a axis and the directions of the b and c axes

with respect to the crystallographic b and c axes may be seen from Fig. 6, in which OA, OB and OC are the crystallographic axes and OA, OB' and OC' are the rectangular axes. The results given below may be obtained by spherical trigonometry in conjunction with the rule given by Niggli[1]) for the transformation of axes.

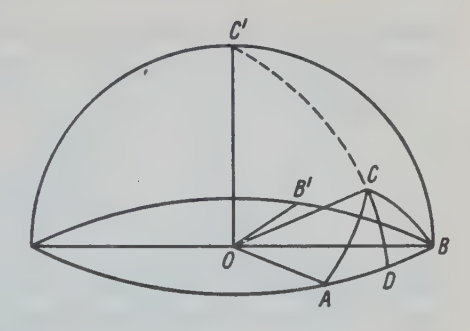


Fig. 6.

The angle Φ between the direction with direction cosines L, M and N, and the normal to a reflexion plane (hkl), where h, k and l are the usual crystallographic indices, is given by:

$$\cos\Phi = d\left[L\cdot\frac{h}{a} - M\left(\frac{h}{a\,\mathrm{tg}\,\gamma} - \frac{k}{b\sin\gamma}\right) - N\left(\frac{h}{a\sin\gamma\cdot\mathrm{tg}\,\xi} + \frac{k}{b\sin\gamma\cdot\mathrm{tg}\,\chi} - \frac{l}{c\sin\alpha\cdot\sin\xi}\right)\right]$$

where a, b and c are the sides of the unit triclinic cell, d is the spacing of the plane (hkl), α is the angle between the crystallographic b and c axes, β the angle between the a and c axes, γ the angle between the a and b axes, and χ and ξ are given by:

$$\cos\chi = \frac{\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma}{\sin\beta\sin\gamma}$$

and

$$\cos\xi = \frac{\cos\beta - \cos\alpha\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\gamma}.$$

In order to be able to draw the set of curves of constant angle for a given reflexion plane it is again necessary to prepare auxiliary curves. In this case Φ—L curves may be constructed for constant values of M. For the construction of the final curves it is again only necessary to read off the values of L and M for fixed values of Φ, from the Φ—L curves.

In using the graphs the point of intersection of the appropriate curves is found as before and the values of the direction cosines (LMN) of the required direction are obtained immediately. If the indices

1) Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919.

(pqr) of the plane at right angles to this direction are required, referred to crystallographic axes, they are given by:

$$p = L$$
$$q = L \cdot \frac{b \cos \gamma}{a} + M \cdot \frac{b \sin \gamma}{a}$$
$$r = L \cdot \frac{c \cos \beta}{a} + M \cdot \frac{c \sin \beta \cos \chi}{a} + N \cdot \frac{c \sin \alpha \sin \xi}{a}.$$

For straigthforward calculation, where it is not desired to construct graphs, it is sufficient to remember that

$$\cos \Phi = LL_1 + MM_1 + NN_1,$$

where L_1, M_1 and N_1 are the direction cosines of the normal to the reflexion plane (hkl) and are given by:

$$L_1 = d \cdot \frac{h}{a}$$
$$M_1 = d \cdot \left[- \frac{h}{a \operatorname{tg} \gamma} + \frac{k}{b \sin \gamma} \right]$$
$$N_1 = d \cdot \left[- \frac{h}{a \sin \gamma \operatorname{tg} \xi} - \frac{k}{b \sin \gamma \operatorname{tg} \chi} + \frac{l}{c \sin \alpha \sin \xi} \right].$$

If L_1, M_1 and N_1 can be found for three spots, the values of L, M and N may then be found by solving the three simultaneous equations obtained by substituting for $\cos \Phi$, L_1, M_1 and N_1 in the above expression for $\cos \Phi$. In the case of crystals belonging to systems with high symmetry there is a difficulty in assigning the correct indices to the reflecting planes, which can only be overcome by a method of trial and error. The spots lying on any one circle correspond to planes belonging to the same form. The indices of a definite plane are arbitrarily assigned to one spot and the direction cosines of the normal to this plane are then calculated. We can thus obtain one of our set of simultaneous equations. Indices of the other planes in the form are now assigned in turn to the other spots on the circle and the various sets of simultaneous equations so obtained are solved for L, M and N. The correct solution is recognizable by the fact that the sum of the squares of the direction cosines is unity.

It may be found that more than one set of direction cosines calculated in the above fashion satisfies this condition within the limits of accuracy of the measurements. In this case the correct solution may be obtained by assuming each solution in turn and finding which fits the observed results for another set of reflexion planes.

The above results for the triclinic system must, of course, hold for the other systems when the appropriate values for α, β, γ, etc., are substituted. These values are given for ease of reference in Table II.

Table II.

System	a	b	c	α	β	γ	χ	ξ
Cubic	a	a	a	90°	90°	90°	90°	90°
Tetragonal	a	a	c	90°	90°	90°	90°	90°
Hexagonal	a	a	c	90°	90°	120°	90°	90°
Rhombohedral	a	a	a	α	α	α	$\chi = \xi$	$= \cos^{-1}\left(\frac{\cos\alpha - \cos^2\alpha}{\sin^2\alpha}\right)$
Orthorhombic	a	b	c	90°	90°	90°	90°	90°
Monoclinic	a	b	c	90°	β	90°	90°	β
Triclinic	a	b	c	α	β	γ	χ	ξ

Hexagonal Close-packed graphs.

Since so many metals have a hexagonal close-packed structure with an axial ratio approximating to the ideal value of 1.633, graphs have been prepared from the above formulae, for a hexagonal crystal having this value for the axial ratio. The error introduced by using these graphs for substances having an axial ratio of 1.633 ± 0.05 is practically negligible, but for such metals as zinc, for which the axial ratio is 1.86, the results will be only approximately true.

The strongest reflexions in a powder photograph of a hexagonal close-packed substance are those from the forms $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$ and $\{10\bar{1}3\}$. We can obtain a value for N immediately from the (0002) reflexion, for we have at once:

$$\cos \Phi_{0002} = N.$$

Graphs have been drawn therefore, only for the forms $\{10\bar{1}1\}$ and $\{10\bar{1}3\}$, i. e., for the planes $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$, $(1\bar{1}01)$, $(10\bar{1}3)$, $(01\bar{1}3)$ and $(1\bar{1}03)$. These are reproduced in Figs. 7 and 8. The numbers on the curves represent the angles Φ in degrees, and for curves corresponding to angles greater than 90° the supplement is also given.

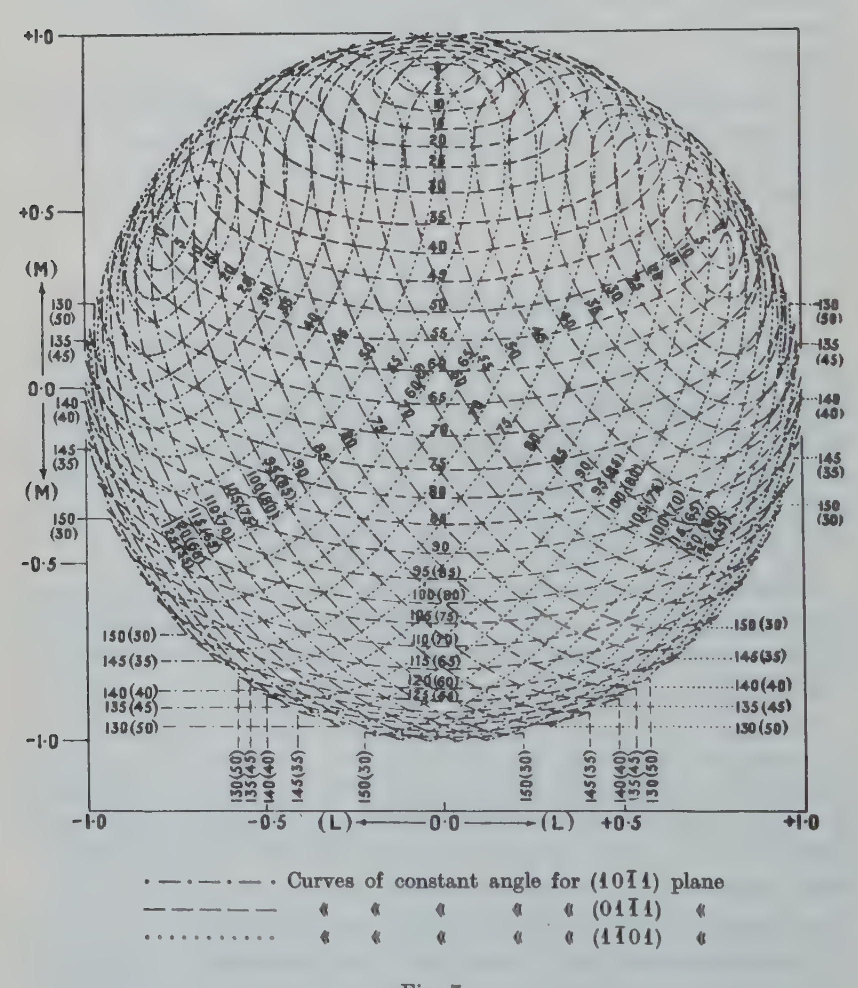
Of the four hexagonal indices of a plane, the third is not required in the calculations. The formulae for the hexagonal indices (pqr) of the plane at right angles to the direction with direction cosines

(LMN) may be obtained directly from the expression given in the preceding section, and are as follows:

$$p = L$$

$$q = \frac{M\sqrt{3} - L}{2}$$

$$r = 1.633\ N.$$



· — · — · — Curves of constant angle for $(10\bar{1}1)$ plane

— — — — — « « « « « $(01\bar{1}1)$ «

. . . . « « « « « $(1\bar{1}01)$ «

Fig. 7.

Summary.

The main object of the paper is to describe a graphical method for the determination of crystal orientation. The indices or direction cosines of all directions in a crystal are represented by the ordinates and abscissae of a graph, on which curves of constant angle are drawn for each

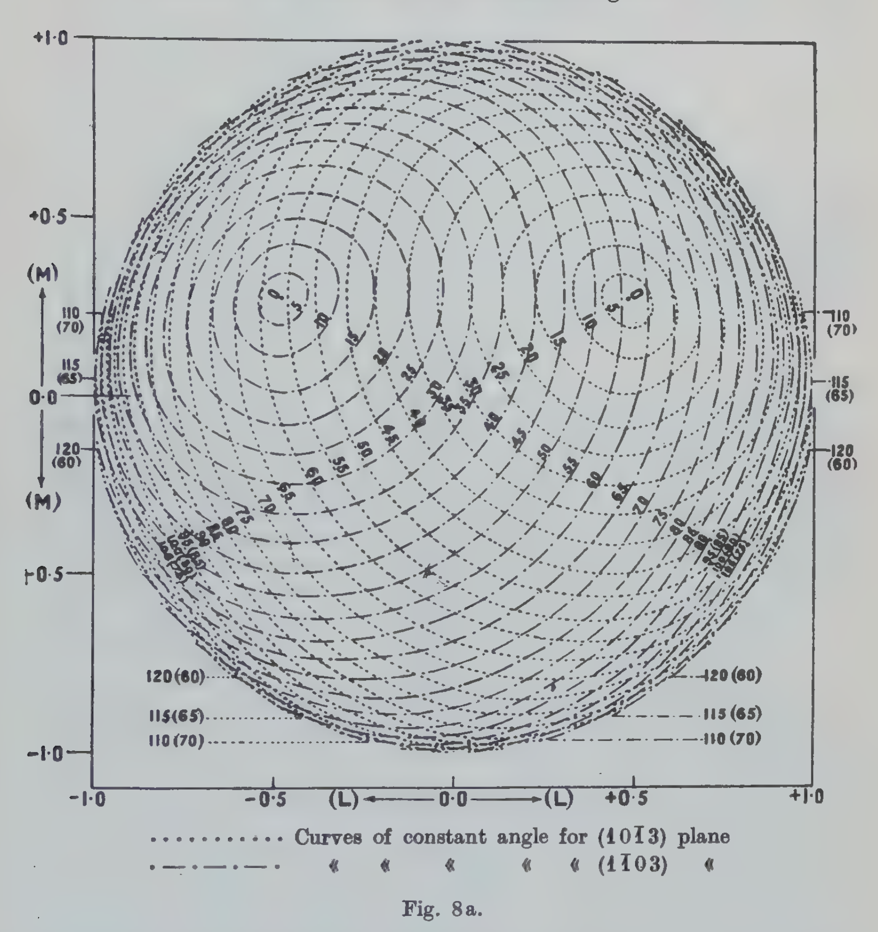
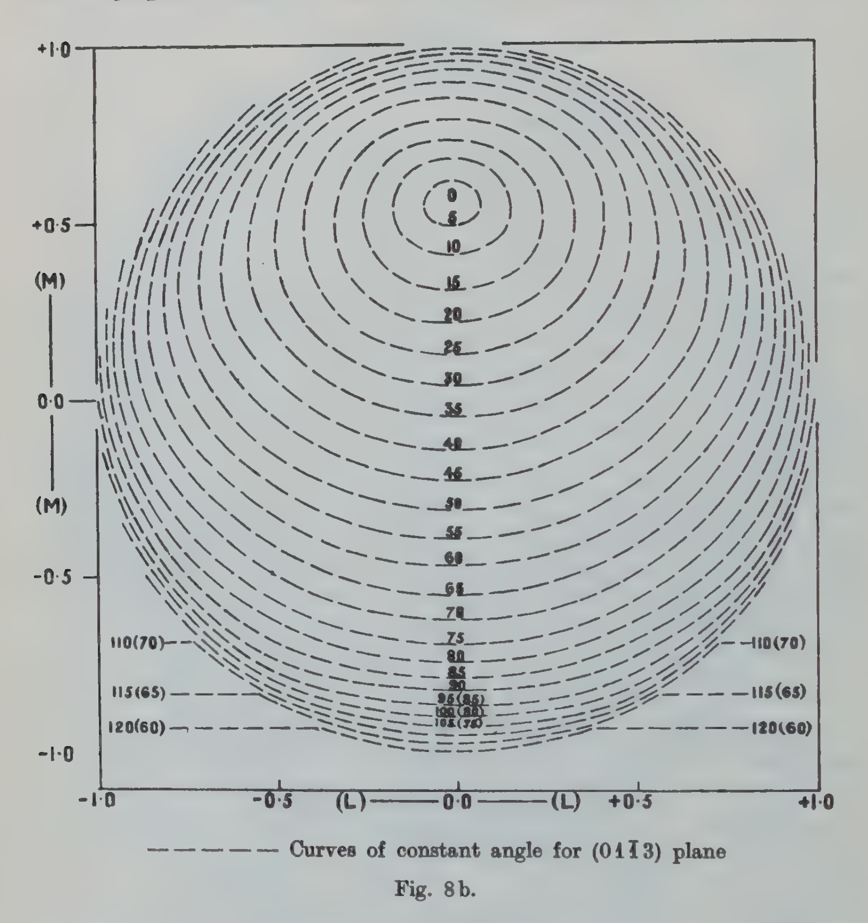


Fig. 8a.

reflecting plane considered. These angles are the angles between the normal to the reflecting plane and the various directions in the crystal. The angles between the direction to be determined, and the normals to several reflecting planes are obtained from one or more X-ray photographs and the desired direction is given by the point of intersection of the curves corresponding to these angles.

The cases of the cubic and rhombohedral systems are discussed and the graphs for the cubic system are reproduced. Graphs for a hexagonal close-packed crystal are also given. General formulae are given for preparing graphs and also for determining orientation without the aid of graphs. These are applicable to all systems.



------ Curves of constant angle for (01$\bar{1}$3) plane

Fig. 8b.

The author is indebted to Dr. G. W. C. Kaye for his interest in the work, to Dr. G. Shearer for his helpful criticism, and to Mr. H. F. Cook for help with the preparation of the graphs.

Received November 17th, 1932.

Lievrit von Seriphos[1]).

Von

Alfred Schiener in Wien.

(Mit 12 Textfiguren.)

Der Lievrit von Seriphos wurde kristallographisch und chemisch untersucht. Durch künstliche Ätzung wurde ein Zonarbau (isomorphe Schichtung) und für eine Reihe von Vizinalflächen eine frühzeitige Anlage im Bauplan der Kristalle nachgewiesen. In chemischer Hinsicht ergab sich, daß der Lievrit von Seriphos eine *Al*-Komponente beigemischt enthält.

Einleitung.

Gelegentlich einer Reise durch Bulgarien und Griechenland im Sommer des Jahres 1929 wurde auch die griechische Insel Seriphos besucht, deren Lievritvorkommen schon um 1895 durch Frenzel (8) bekanntgemacht worden ist. Trotz teilweise recht ungünstiger Verhältnisse gelang es doch, eine größere Anzahl von Lievritkristallen zu gewinnen, die im Verein mit den aus dem Besitze des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Wiener Universität stammenden Kristallen eine eingehende kristallographische und chemische Untersuchung ermöglichten. Für stete Förderung und Unterstützung dieser Arbeit darf ich meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Himmelbauer den ergebensten Dank aussprechen.

Geologische Verhältnisse und Paragenese.

Die griechische Insel Seriphos gehört zu den nördlichen Kykladen und liegt etwa 70 km in SW-Richtung von Kap Sunion, dem südlichsten Punkte Attikas, entfernt. Seriphos war schon im Altertum wegen der reichen Eisenerze berühmt und auch heute noch werden dort große Mengen hochwertiger Eisenerze gewonnen.

Der größere Teil der Insel besteht aus kristallinen Schiefern (Gneise, Amphibolite, Marmore, Dolomite, Gneisphyllite), die von einem jüngeren Granitstock durchbrochen werden. Herr Prof. K. Ktenas (17), der in einer größeren Arbeit einen Überblick über die geologischen Verhältnisse der Insel und ihrer Erzlagerstätten gibt, führt sowohl die Metamorphose der Gesteine als auch die Erzführung auf den Granit zurück. An verschiedenen Stellen läßt sich jedoch beobachten, daß der Granit das System der kristallinen Schiefer diskordant durchbricht. Diese dürften daher bereits zur Zeit der Granitintrusion als metamorphe Gesteine vorgelegen sein, und nur in der engeren Berührungszone mit dem Granit läßt sich eine kontaktmetamorphe Beeinflussung erkennen.

---

1) Siehe: Mitt. Wien. Min. Ges. Nr. 95. 1931 u. Fortschr. Min. 16. 1931.

Das interessante, stellenweise aber schwer zugängliche Lievritvorkommen befindet sich auf der Westseite der Insel in der kleinen Bucht Kalabatsinas zwischen Dolomitmarmoren und augitführenden Hornfelsen in einer mächtigen, konkordanten Masse von Pyroxenit. Eine von Ktenas (17) gegebene Skizze der Lagerungsverhältnisse ist in Fig. 1 wiedergegeben.

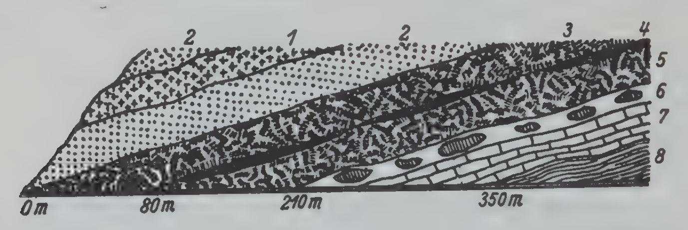


Fig. 1.

Da es mir nicht gelang, das auf Seriphos gesammelte Gesteinsmaterial nach Wien zu bekommen, muß ich mich im Wesentlichen auf die Wiedergabe der von Ktenas gewählten Gesteinsbezeichnungen beschränken.

Als unterstes Glied der Lagerstätte treten ziemlich feinkörnige Gneise (8) auf, die von Kalk- (7) und Dolomitmarmoren (6) überlagert werden, in denen zahlreiche große Limonitnester auftreten. Hierauf folgt ein etwa 30 m mächtiges Lager von Pyroxenit (5—3), das nach der Beschreibung von Ktenas im Liegenden vorwiegend aus Diopsid (Hedenbergit) und wenig Hämatit (5) besteht, worauf dann eine Zone von vorwiegend Magnetit mit Pyrit und ganz dünnen Lagen von Lievrit (4) folgt. Der oberste und stärkste Teil des Lagers aber wird von Diopsid und großen Mengen Lievrit (3) gebildet. Im Hangenden dieser pyroxenitisch-ilvaitischen Masse folgt dann eine ziemlich mächtige Zone von grünen, sehr zähen und feinkrönigen Hornfelsen (2), in welche Granitmassen (1) konkordant eingedrungen sind. Dieses geologische Bild erinnert zum Teil an eine Skarnlagerstätte.

Der reine Lievrit wird vorwiegend in Schicht (3) in recht großen Mengen gefunden, vor allem in Form großer Geoden und nur zum Teil in schmalen Adern. Ktenas vertritt die Ansicht, daß der lievritführende Gesteinskörper nicht wie auf Elba den Kalk, sondern den augitreichen Hornfels verdrängt habe und denkt sich den Lievrit selbst nach folgender Gleichung entstanden:

$$4\,(CaO \cdot FeO \cdot 2\,SiO_2) + 2\,FeCl_3 + 2\,H_2O = 2\,CaO \cdot 4\,FeO \cdot 4\,SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2\,CaCl_2 + 2\,HCl + 4\,SiO_2.$$

Alle von mir gefundenen Lievrite stammen aus den oft ziemlich großen Geoden im Diopsidfels, die eine durchschnittliche Länge von 1—2 m und ungefähr halbe Höhe haben. Manche dieser Hohlräume sind jedoch bedeutend größer; ich konnte einen solchen von beinahe 5 m Durchmesser beobachten, der völlig die gleichen Verhältnisse aufwies, wie sie auch für die kleinsten dieser Gebilde charakteristisch sind. In der wirrstrahligen dunklen Masse des Diopsidfelses erkennt man bisweilen mehrfach auftretende ringförmige, schwarze Säume, die den Umrissen der

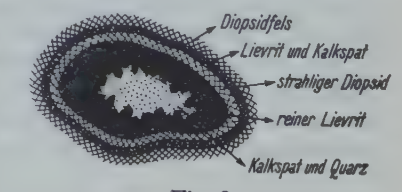


Fig. 2.

im Kern liegenden Lievritgeoden meistenteils parallel verlaufen und vorwiegend aus schmalen, nicht terminal begrenzten Lievritkristallen bestehen (Fig. 2).

Diese peripheren Lievritsäume führen meist noch Kalkspat und ganz wenig Quarz, während die zwischenliegenden Zonen fast ganz aus strahligem Diopsid gebildet werden. Bei einer durchschnittlichen Breite von 5 cm sind diese Zonen sowohl gegeneinander als auch gegen den eigentlichen Lievritkern scharf abgegrenzt. Dieser Kern besteht nun aus einem strahligen Aggregat von reinem Lievrit in einer Dicke von 20—40 cm, auf dem dann gegen die Mitte zu zahlreiche Kristalle aufsitzen, die ihre Kristallform mehr oder weniger ungehindert zur Ausbildung bringen konnten.

Den innersten Kern der Lievritmandeln bildet zumeist ein Gemenge von einheitlich orientiertem, graugrünem oder bräunlich gefärbtem Kalkspat und Quarz, wobei der Hohlraum entweder gänzlich von dieser Masse ausgefüllt wurde, oder die in den Hohlraum hineinragenden Kristalle nur damit überkrustet wurden. In kleinen Mengen tritt auch wasserklarer Doppelspat mit einem Rhomboederwinkel von genau 74°55′ auf.

Die Grünfärbung des an Menge den Quarz weit übertreffenden Kalkspates rührt von einer Unzahl ganz feiner, oft gekrümmter und wirr durcheinandergesteckter Nädelchen her, die wohl Strahlstein sind. Auch die graugrünen Quarzmassen verdanken solchen Strahlsteineinschlüssen ihre Farbe. In ganz geringer Menge tritt auch farbloser Quarz als Überkrustungsmaterial auf.

Tracht der Lievritkristalle.

Die Lievrite von Seriphos sind alle nach der *c*-Achse säulig ausgebildet. Diese Tracht tritt vor allem bei den kleinen Kristallen deutlich hervor, bei denen das Verhältnis zwischen Längserstreckung und mittlerem Durchmesser durchschnittlich 5 : 1 ist. Bei den ganz kleinen selten vorkommenden nadelförmigen Individuen kann dieses Verhältnis aber auch 10 : 1 und noch mehr betragen. Bei zunehmender Kristallgröße verschiebt sich dieses Verhältnis im entgegengesetzten Sinne, bis es schließlich nahezu 1 wird. Das Längenwachstum tritt dann also gegenüber dem Dickenwachstum gänzlich zurück. Die Größe der Kristalle schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen; neben ganz kleinen, kaum 1 mm großen Individuen gibt es solche, die bis 25 cm lang werden. Diese sind allerdings fast nie Einzelkristalle, sondern meist Kristallstöcke, wobei ein großer Kristall am Ende in viele kleine, mehr oder minder gleich orientierte Individuen aufgelöst erscheint.

Infolge des engen Raumes in den Lievritgeoden konnten sich die allermeisten Kristalle nicht ungehindert entwickeln, sondern sie mußten schließlich miteinander verwachsen, wobei vielfach Parallelverwachsungen (von meist nur zwei Individuen) zustande kamen, bei denen entweder die Fläche (010) oder (100) als Verwachsungsfläche fungierte,

wobei aber das Doma (101) sehr oft für beide Individuen gemeinsam blieb. Keiner erkennbaren Gesetzmäßigkeit gehorchende Verwachsungen sind häufig, echte Zwillinge hingegen unbekannt.

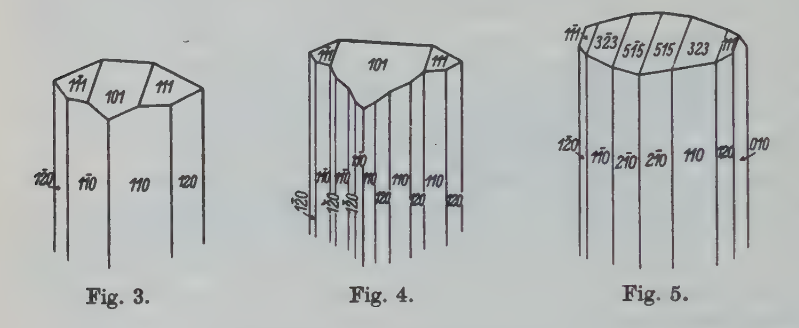


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Messung und Berechnung.

Von rund 100 vorhandenen Kristallen konnten 17 mit einem zweikreisigen Reflexionsgoniometer nach V. Goldschmidt gemessen werden. Bezüglich der Messungen sei folgendes vorangeschickt: Durch Polarstellen nach den Domen als auch nach den Pyramiden wurden die durch mangelhafte Parallelverwachsung bedingten Fehler (fast alle Lievrite von Seriphos sind keine einfachen Kristalle, sondern Parallelverwachsungen von zwei oder mehreren Individuen) tunlichst ausgeglichen. Die starke Riefung war sowohl für die Orientierung als auch für die Messung selbst sehr hinderlich.

Als Ausgangspunkt für die Winkelzählung wurde nach Möglichkeit die entweder natürlich vorkommende oder durch Spalten erzeugte Längsfläche (010) verwendet, die das einzige relativ ruhige Element in der Prismenzone darstellt. Die Spaltfläche (010) erwies sich dabei als viel brauchbarer als die ohnedies selten vorkommenden natürlichen (010)-Flächen, die manchmal gar nicht wirklich vorhanden sind, sondern durch oft recht naheliegende Vizinale ersetzt werden. War aber keine dieser Ausgangsflächen vorhanden, dann wurde die Lage der (010)-Fläche aus den Positionen der Prismenflächen (110) und (120) berechnet, wobei sämtliche einschlägigen Winkel in allen vier Quadranten herangezogen und gleichmäßig gegeneinander ausgeglichen wurden.

Da die Differenzen zwischen den Winkelwerten der Grundprismen (110) oft recht beträchtlich sind (bis zu 1°) und da es kein wirklich einwandfreies Kriterium dafür gibt, zu entscheiden, wo die Grenze zwischen einer Fläche und ihren Vizinalen zu ziehen sei, wurde für die Bestimmung der Grundwinkel ein statistisches Verfahren in Anwendung gebracht,

das auch den Wachstumseigentümlichkeiten der Lievrite möglichst gerecht werden sollte. Da es sich zeigte, daß die Streuung der Winkel um (110) sich fast stets nach beiden Seiten hin ziemlich symmetrisch zu den Häufungsfeldern verhielt, wurden auch diese Streuungswinkel berücksichtigt. Bei der Berechnung der Grundwinkel wurden daher alle Winkelwerte im Bereiche des Grundprismas (110), also auch die symmetrisch gelegenen Vizinalen als untereinander gleichwertig betrachtet und dann wurde durch Bildung des arithmetischen Mittels der Schwerpunkt des ganzen Flächenkomplexes ermittelt. In gleicher Weise wie aus dem Grundprisma (110) wurde der Winkel φ zur Bestimmung des Achsenverhältnisses $a:b$ auch aus der Grundpyramide (111) berechnet. Die Unterschiede zwischen den so erhaltenen Werten sind meist nicht sehr groß. Schließlich wurden sowohl die aus der Prismenzone erhaltenen φ-Werte als auch die aus der Grundpyramide errechneten wieder als gleichwertig betrachtet und daraus das arithmetische Mittel gebildet. Der Grundwinkel φ von (110) wurde aus 125 Flächen so sowohl der Prismen- als auch der Pyramidenzone auf Grund der Messungen an 17 Kristallen berechnet; er beträgt 56°13′.

Für die Ermittlung des Abschnittes auf der c-Achse wurden sowohl die Flächen der Grundpyramide (111) als auch die des Domas (101) zur Berechnung herangezogen. Ebenso wie bei den Pyramiden zeigte sich auch bei den Domenflächen, daß die Differenzen zwischen den ϱ-Werten viel geringer sind als bei den φ-Winkeln. Die Zonenbeständigkeit dieser Flächen ist also für die Zone [101] größer als die Zonenbeständigkeit von (110) und (111) in der Zone [110]. Für den Winkel ϱ_1 von (111) ergab sich ein Mittelwert von 38°39′ und für den Winkel ϱ_2 von (101) ein solcher von 33°40′.

Da die Fläche (101) an den meisten Kristallen selbst nicht vorhanden ist, wurde ihre Lage immer aus zwei ihr möglichst nahe gelegenen symmetrischen Flächen berechnet. Für den Abschnitt auf der c-Achse ergab sich dann aus der Grundpyramide (111) ein Wert von 0,4447 und aus dem Querprisma (101) ein Wert von 0,4458. Um auch noch diese kleine Differenz auszugleichen, wurde sowohl der Pyramide (111) als auch dem Doma (101) das gleiche Gewicht zuerkannt und ein Mittelwert von $c = 0{,}4452$ errechnet. Zurückgerechnet ergab sich für ϱ_2 ein Winkel von 33°39′ (Differenz gegenüber dem statistisch ermittelten Werte 0°01′) und für den Pyramidenwinkel ϱ_1 ein neuer Wert von 38°41′ (Abweichung 0°02′). Die Rechnung zeigt, daß diese neuen Werte von ϱ_1 und ϱ_2 einander vollkommen entsprechen, da die Pyramide (111) auf die Minute genau in die Zone [101] zu liegen kommt,

wenn für den Grundwinkel φ von (111) der früher ermittelte Wert von 56°13′ in die Rechnung eingesetzt wird. Umgekehrt kann man aus dieser Übereinstimmung, die nach der Erkenntnis der guten Zonenbeständigkeit der Flächen (111) und (101) durchaus zu erwarten ist, den Schluß ziehen, daß der rein statistisch ermittelte Wert von $\varphi =$ 56°13′ des Grundprismas wirklich dem Kristallbau entspricht.

Bei der Berechnung des Achsenverhältnisses für jeden einzelnen Kristall ergeben sich nicht unbeträchtliche Differenzen, die aber nach dem über die Mittelwertbildung Gesagten leicht verständlich sind. Diese Unterschiede bewegen sich durchaus in den Grenzen, wie sie von Koutznetzov (16) für die Lievrite von Djimara angegeben wurden. Zur Bestimmung der Kristallmetrik wurden grundsätzlich alle gemessenen Individuen, nicht nur die bestausgebildeten herangezogen.

Dieses Verfahren gestattet einen Schwerpunkt aller Messungen zu finden, der dem inneren Aufbau der Kristalle wohl besser entspricht als ein Achsenverhältnis, das lediglich auf Grund der Messungen an einem einzigen, wenn auch gut ausgebildeten Kristall bestimmt wurde. Denn bei so großen Schwankungen in den Grundwinkeln, wie sie von allen Lievritfundorten bekannt sind, ist das Herausgreifen eines einzigen Kristalles für die Metrikbildung durchaus unzulässig, da auch bei guter Ausbildung der äußeren Form dennoch Störungen im Aufbau des Kristalles vorhanden sein können.

Tabelle I.

Fundort	$a:b:c$	$a:c$	MnO	Autor
Shasta Co.	0,6587 : 1 : 0,4033	1,633	3,24	Prescott (25)
Djimara 1	0,6586 : 1 : 0,4414	1,492	2,26	Koutznetzov(16)
Thyrill	0,6620 : 1 : 0,4390	1,508	—	Flink (7)
Elba	0,6665 : 1 : 0,4427	1,506	0,74—3,02	DesCloizeaux(6)
Seriphos (Mittel)	0,6690 : 1 : 0,4452	1,502	0,27	
Djimara 1	0,6711 : 1 : 0,4469	1,502	2,26	Koutznetzov(16)
Kangerdluarsuk	0,6744 : 1 : 0,4484	1,504	1,97	Lorenzen (19)
Siorarsuit	0,6766 : 1 : 0,4449	1,504	2,20	Böggild (4)
Tunugdliarfik	0,6792 : 1 : 0,4502	1,509	—	Mösz (22)
Herbornseelbach	0,6795 : 1: 0,4576	1,505	6,78—8.68	Bauer (2)
Djimara 2	0,6843 : 1 : 0,4538	1,508	3,75	Koutznetzov(16)

Aus Tab. I, die eine Übersicht über die Achsenverhältnisse der bisher untersuchten Lievrite gibt, geht hervor, daß der Mittelwert des Achsenverhältnisses der Lievrite von Seriphos dem von Des Cloizeaux (6) an den Elbaner Lievriten bestimmten noch am nächsten zu liegen kommt. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen wurden die Grundwinkel aus dem von Des Cloizeaux angegebenen Achsenverhältnis in Tab. II zurückberechnet.

Tabelle II.

		φ	ϱ
101	Elba	90° 00′	33° 35½′
	Seriphos	90° 00′	33° 39′
111	Elba	56° 19′	38° 39½′
	Seriphos	56° 13′	38° 41′

Schon M. Bauer (2) war auf die großen Unterschiede in den Achsenverhältnissen der Lievrite verschiedener Fundorte aufmerksam geworden und glaubte die Ursache hiefür in der verschiedenen chemischen Zusammensetzung der damals bekannten Vorkommen Elba, Grönland und Herbornseelbach suchen zu müssen, wobei ihm vor allem der so große Unterschiede aufweisende Manganoxydulgehalt an der Änderung der Achsenlängen schuldtragend zu sein schien. Es erkannte jedoch schon dieser Forscher, daß eine direkte Beziehung der Achsenlängen zum *MnO*-Gehalt nicht nachweisbar sei. Auch Böggild (4) glaubte noch solche Zusammenhänge annehmen zu müssen. Seither sind jedoch neuere Bestimmungen auch an Kristallen bis dahin unbekannter Fundorte gemacht worden, die uns veranlassen, die Vorstellungen M. Bauers über den Einfluß des *MnO*-Gehaltes bei den Lievriten aufzugeben. Es soll damit aber nicht gesagt werden, daß eine solche Beziehung überhaupt nicht bestünde, sondern nur festgestellt werden, daß es nicht möglich ist, bloß auf Grund der gerade bei den Lievriten immer nur unvollkommenen äußeren Kristallgestalt so empfindliche Zusammenhänge exakt nachzuweisen.

An zwei Fällen sollen die Abweichungen und auch die Gründe dafür aufgezeigt werden. Koutznetzov hat bei der Untersuchung der Lievrite von Djimara zwei Typen unterscheiden können, die bei fast gleichem Chemismus doch eine Differenz von 1½% im *MnO*-Gehalt aufweisen, obwohl sie von derselben Lagerstätte stammen. Auch bei den Elbaner Lievriten ergaben verschiedene Analysen (vgl. Tab. VI) verschiedene Werte für den *MnO*-Gehalt, der zwischen 0,74% und 3,02% schwankt. Man ersieht daraus, daß der Chemismus, und zwar besonders der fragliche *MnO*-Gehalt zwischen ziemlich weiten Grenzen variieren kann. Bei einer genauen Untersuchung würde sich wahrscheinlich herausstellen, daß jeder Kristall eine andere chemische Zusammensetzung aufweist, besonders was den *FeO*- und *MnO*-Anteil betrifft. Man müßte daher eigentlich, wenn man ganz exakte Beobachtungen über den Einfluß des *MnO*-Gehaltes auf die Änderung der

Achsenlängen anstellen wollte, von den gemessenen Kristallen die chemische Zusammensetzung zu ermitteln trachten.

Weil aber noch nie so vorgegangen wurde, sondern immer nur nicht gemessene Kristalle analysiert wurden, so sind auch die Schlußfolgerungen nicht überzeugend. M. Bauer war der mögliche hohe (3,02%) *MnO*-Gehalt der Elbaner Lievrite noch nicht bekannt, sonst hätte er natürlich nie die in seiner Arbeit über die Lievrite von Nassau mitgeteilte Reihe aufstellen können. Wie aber aus Tab. I hervorgeht, ordnen sich die Kristalle von Djimara durchaus nicht so in die Reihe ein, daß mit steigenden Achsenlängen auch ein gleichartiges Ansteigen des *MnO*-Gehaltes zu beobachten wäre und auch bei den Lievriten von Seriphos ist keine Übereinstimmung mit der von Bauer angenommenen Gesetzmäßigkeit zu erkennen.

Für die Berechnung der, den einzelnen Kristallflächen zukommenden Indizes, wurde der früher beschriebene, aus allen Teilbestimmungen gebildete Mittelwert $a:b:c = 0{,}6690:1:0{,}4452$ zugrunde gelegt.

Infolge der mitunter nicht unbeträchtlichen Winkelschwankungen ist die Bestimmung der Achsenabschnitte oft nicht ganz eindeutig. Waren die Abweichungen von den zunächst berechneten Flächen mit einfachen Indizes größer als $\pm \frac{1}{2}°$, dann wurden die Indizes für diese Flächen neu berechnet. Einen noch größeren Schwankungsbereich als $\frac{1}{2}°$ unberücksichtigt zu lassen, schien doch in der Mehrzahl der Fälle untunlich zu sein und es wurde diese, letzten Endes natürlich willkürlich gezogene Grenze nur ganz ausnahmsweise überschritten, wenn sich nämlich die neuberechneten hohen Indizes durchaus nicht vereinfachen ließen. Eine Übersicht über alle auftretenden Formen ist in Tab. III gegeben.

Die Zahl der Flächen in der Zone [001] ist sehr bedeutend, doch kommt hier, abgesehen von Riefung und Krümmung, ein besonderer Unsicherheitsfaktor noch dazu, da manche dieser Flächen wohl eher als Abformungsflächen bei Parallelverwachsung anzusprechen sind. Man darf die Tatsache nicht außer Acht lassen, daß bei unserem Minerale auch Abformungsflächen fast stets von manchmal sogar recht guten Ebenen gebildet werden und es ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß auch solche, scheinbar ganz ungesetzmäßige Formen doch dem Kristallbau entsprechen können.

Allerdings kann es bei diesem, durch äußere Umstände bedingten Wachstum sehr leicht zur Ausbildung solcher Formen kommen, die kristallographisch wohl möglich sind, die aber bei vollkommen freier Entwicklung nicht oder doch nur recht selten auftreten würden. Die Tab. III

gibt einen Überblick über alle auftretenden Kombinationen und auch über die Persistenz der einzelnen Flächenformen. Die Zahl der gemessenen Kristalle ist allerdings für solche Trachtstudien fast zu gering und die in Prozenten ausgedrückte »reelle Häufigkeit« H ist natürlich gerade bei den selteneren Formen vielleicht recht ungenau. Als charakteristische Leitformen nach P. Niggli mit H zwischen 70—100% treten bloß die Flächen (12.25.0), (120), (110) und (111) auf, während die Zahl der Nebenleitformen mit H zwischen 40—70% schon bedeutend größer ist. (570), (340), (450), (780), (9.10.0), (17.18.0), (19.20.0), (210) als Prismen und (10.1.10), (11.1.11), (12.1.12) als Pyramiden sind solche Nebenleitformen. Sogenannte Spezialformen mit einer Häufigkeitszahl zwischen 25—40% sind: (130), (380), (250), (7.15.0), (350), (580), (230), (9.13.0), (10.11.0), (36.37.0), (950) und (12.11.12), (919), (13.1.13), (14.1.14).

Alle anderen Flächen sind »Ergänzungsformen« (H zwischen 10—25%), zu denen vor allem die Mehrzahl der Pyramidenflächen aus der Zone [101] gehören und »individuelle Formen«, deren Persistenzzahl noch kleiner ist. Daß die Größen, also die Trachtwichtigkeit, der einzelnen Flächen den H-Zahlen scheinbar direkt proportional sind, sei nur nebenbei angeführt.

Um aber auch festzustellen, welche Formen nicht nur lokale Bedeutung haben, wurden nach der leider oft recht unvollständigen Literatur die bisher beobachteten Flächenformen aller Fundorte in Tab. IV zusammengestellt und daraus die »Fundortspersistenzen« F nach P. Niggli berechnet. Diese Zahlen geben uns über die Beharrlichkeit der einzelnen Formen innerhalb der großen, durch die Entstehungsumstände bedingten Mannigfaltigkeit Aufschluß und sind selbstverständlich mit den reellen Häufigkeitswerten nicht identisch. Auch in dieser Zusammenstellung sind sicherlich nur die Fundortspersistenzen der wenigen Grundformen richtig, da sich in vielen Fällen die Bestimmung überhaupt nur auf diese beschränkte. Als wirkliche Leitformen mit $F > 70\%$ treten nur vier Flächen auf: (110), (120), (101) und (111). Diese sind auch fast durchwegs durch ihre Größe vor den anderen Flächen ausgezeichnet und nicht nur bei den Lievriten von Seriphos habitusbestimmend. Es fällt auf, daß die Fläche (101) bei dem Vorkommen von Seriphos wegen ihrer niedrigen H-Zahl ($H =$ 23,5%) nicht als Leitform, sondern nur als Ergänzungsform erscheint. Ein Blick in die Tab. III mit den reellen Häufigkeitszahlen läßt aber bald den Grund für diese Nichtübereinstimmung erkennen, die bei der nur auf zwei Zonen beschränkten Ausbildung der Kristalle von

Tabelle

Winkeltabelle und

φ	ρ	Indizes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	Hx	Ho
0°00′	90°00′	0 1 0	×	×			×	×			×		×	×	×	×	×	×		64,7	
0 37	90 00	1.140.0				×														5,9	
0 49	90 00	1.105.0							×			×						×		17,7	
1 11	90 00	1.72.0										×				×				11,8	
1 33	90 00	1.55.0									×							×		11,8	
2 02	90 00	1.42.0									×	×								11,8	
3 04	90 00	1.28.0								×			×							11,8	
5 08	90 00	3.50.0								×										5,9	
12 03	90 00	1 7 0																×		5,9	
20 29	90 00	1 4 0									×							×		11,8	
23 33	90 00	7.24.0					×					×	×							17,7	
24 56	90 00	14.45.0								×		×	×							17,7	
25 31	90 00	23.72.0											×					×	×	17,7	
26 29	90 00	1 3 0				×	×					×	×					×	×	35,3	
27 37	90 00	7.20.0										×						×		11,8	
29 16	90 00	3 8 0			×	×					×				×			×		29,4	
30 32	90 00	2 5 0			×							×	×		×			×		29,4	
31 26	90 00	9.22.0																×		5,9	
32 38	90 00	3 7 0			×							×			×				×	23,5	
33 36	90 00	4 9 0									×	×								11,8	
34 36	90 00	6.13.0			×						×	×								17,7	
34 54	90 00	7.15.0	×		×					×		×					×			29,4	
35 18	90 00	9.19.0							×		×					×				17,7	
35 39	90 00	12.25.0	×	×	×	×	×	×			×	×		×	×			×	×	70,6	
36 46	90 00	1 2 0	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	94,1	
37 47	90 00	14.27.0			×				×				×			×	×			29,4	
38 50	90 00	7.13.0						×								×	×		×	23,5	
39 26	90 00	11.20.0					×				×						×		×	23,5	
40 03	90 00	9.16.0	×													×				11,8	
41 53	90 00	3 5 0		×	×											×	×	×	×	35,3	
43 03	90 00	5 8 0	×	×		×	×											×		29,4	
43 51	90 00	9.14.0							×											5,9	
44 54	90 00	2 3 0	×	×											×	×		×		29,4	
45 59	90 00	9.13.0							×	×					×	×	×			29,4	
46 52	90 00	5 7 0	×				×			×		×	×			×	×			41,2	
47 09	90 00	18.29.0														×				5,9	
48 16	90 00	3 4 0	×			×			×	×	×	×	×			×	×		×	58,8	
49 18	90 00	7 9 0	×							×			×			×		×		29,4	
50 06	90 00	4 5 0			×			×		×				×	×	×		×	×	47,0	
50 32	90 00	13.16.0								×					×					11,8	
51 14	90 00	5 6 0	×	×										×		×	×		×	35,3	
52 05	90 00	6 7 0														×		×	×	17,7	
52 36	90 00	7 8 0		×	×	×					×	×			×		×			41,2	
53 22	90 00	9.10.0			×	×						×	×	×	×	×				41,2	
53 39	90 00	10.11.0	×	×	×						×				×		×			35,3	
54 04	90 00	12.13.0					×		×				×				×			23,5	
54 41	90 00	17.18.0			×	×	×							×	×	×	×			41,2	
54 51	39 09	19.20.0	×	×		×					×	○			×		×			41,2	5,9

Zeichenerklärung.

× bedeutet bloß das aufrechte Prisma.

○ bedeutet die Pyramide, deren 3. Index dem 1. gleich ist.

III.

reelle Häufigkeit (H).

φ	ϱ	Indizes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	Hx	Ho
55°29′	38°56′	36.37.0			○	×		○		○		○		×	×	×	×			29,4	23,5
56° 13	38 41	1 1 0	□	□	□	□	□	×	□	□	□	□	□	□	□	□	×		□	94,1	82,3
56 59	38 27	35.34.0	○					○	○		○			×	×	×	×			23,5	23,5
57 10	38 23	28.27.0	○			○				○				○			×		×	11,8	23,5
57 30	38 17	21.20.0									○			○		×				5,9	11,8
57 38	38 14	19.18.0													○						5,9
58 04	38 06	44.41.0		○					○		○				○						23,5
58 29	37 59	12.11.0	○	○		×		○	○		×				○					11,8	29,4
58 57	37 51	10.9.0	○	○				×				○				×				11,8	17,7
59 39	37 39	8 7 0				×						○				×				11,8	5,9
60 10	37 30	7 6 0		×					○			○	○							5,9	17,7
60 51	37 19	6 5 0				×			○			○	○	×						11,8	17,7
61 51	37 03	5 4 0						×				○	○				×			11,8	11,8
63 22	36 40	4 3 0					×					○								5,9	5,9
65 58	36 05	3 2 0		×					×			○				○				11,8	11,8
67 12	35 50	5 3 0																	×	5,9	
67 37	35 45	13.8.0									×		×			○				11,8	5,9
68 41	35 33	12.7.0						×			×					○				11,8	5,9
69 36	90 00	9 5 0					×	×	×				×			×				29,4	
70 45	35 11	23.12.0														○			×	5,9	5,9
71 30	35 04	2 1 0	×	×	×		×	×	×							×			×	47,0	
72 50	34 52	13.6.0					×	×								○				11,8	5,9
74 21	34 40	7 3 0					×										○			5,9	5,9
76 34	34 23	14.5.0														○					5,9
77 26	34 17	3 1 0					×													5,9	
78 39	34 10	10.3.0																	○		5,9
79 11	90 00	7 2 0					×													5,9	
79 39	34 05	11.3.0														○			○		11,8
80 30	34 01	4 1 0					×								○		○			5,9	11,8
82 23	33 52	5 1 0					×									○			○	5,9	11,8
83 38	33 49	6 1 0														○		○	○		17,7
84 32	33 45	7 1 0						○				○						○	○		23,5
85 13	33 44	8 1 0				○				○							○		○		23,5
85 45	33 43	9 1 0			○							○	○					○	○		29,4
86 10	33 42	10.1.0			○	○				○	○		○				○		○		41,2
86 31	33 42	11.1.0		○		○			○	○	○	○	○		○			○			52,9
86 49	33 41	12.1.0	○	○	○	○		○		○			○		○		○	○	○		64,7
87 03	33 41	13.1.0			○				○		○		○		○						29,4
87 16	33 40	14.1.0						×		○			○				○	○	○	5,9	29,4
87 27	33 40	15.1.0			○					○					○						17,7
87 36	33 40	16.1.0			○								○								11,8
87 45	33 40	17.1.0	○						○										○		17,7
88 05	33 40	20.1.0		○											○						11,8
88 16	33 40	22.1.0	○	○			○		○												23,5
88 32	33 39	26.1.0					○		○					○							17,7
89 20	33 39	58.1.0					○											○	○		17,7
90 00	33 39	1 0 1	○						○				○					○			23,5

□ bedeutet das Vorhandensein von Prisma und Pyramide.
Hx bedeutet die reelle Häufigkeit des Prismas in Proz.
Ho bedeutet die reelle Häufigkeit der Pyramide in Proz.

Tabelle

Fundorts-

	Japan (36)	Herbornseelbach (2)	Kupferberg (14)	Zschorlau (9)	Djimara (16)	Fossum (14)	Tyrill (7)	Skjaerpemyr (11)	Julianehab (18)	Tunugdliarfik (22)	Siorarsuit (4)	Bou Garoune (10)	Shasta (25)	Idaho (30)	Seriphos	Elba (12)	Vulcano (24)	Campania (38)	Fundort:
50,0		×			×			×		×	×		×	×	×	×	×		010
22,2		×												×		×	×		100
33,3	×	×									×					×	×	×	001
88,9	×	×		×	×		×	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×	110
94,4	×	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	120
33,3										×	×	×			×	×	×		130
22,2		×												×	×	×			140
5,6											×								160
55,6	×	×			×		×		×	×	×			×	×	×			210
11,1															×	×			230
22,2	×	×									×				×				340
11,1					×										×				350
11,1					×										×				450
11,1					×										×				490
5,6		×																	4.11.0
11,1		×													×				540
11,1															×	×			560
5,6					×														5.13.0
16,7		×			×										×				730
5,6																×			740
5,6																×			7.11.0
5,6					×														7.17.0
5,6													×						890
11,1					×										×				950
5,6					×														11.23.0
5,6		×																	13.17.0
11,1		×									×								011
27,8	×	×								×	×				×				012
38,8	×	×					×		×	×	×				×				021
11,1										×	×								041
5,6											×								081
5,6										×									091

IV.

persistenzen.

	Japan (36)	Herbornseelbach (2)	Kupferberg (14)	Zschorlau (9)	Djimara (16)	Fossum (14)	Tyrill (7)	Skjaerpemyr (11)	Julianehaab (18)	Tunugdliarfik (22)	Siorarsuit (4)	Bou Garoune (10)	Shasta (25)	Idaho (30)	Seriphos	Elba (12)	Vulcano (24)	Campania (38)	Fundort:
11,1									×							×			0.10.1
11,1									×							×			0,12,1
5,6										×									0,30,1
5,6									×										0,190,1
77,8	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×		×	×		×	×		101
5,6																×			103
5,6											×								104
5,6							×												106
22,2		×								×	×					×			301
5,6											×								401
83,3	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×	×			111
5,6																×			114
11,1											×					×			121
11,1											×					×			131
5.6																×			132
16,7		×									×					×			211
11,1											×					×			311
5,6											×								331
5,6											×								411
5.6									×										421
5,6											×								431
11,1															×	×			434
5,6											×								621
5,6											×								631
11,1															×	×			818
5,6																×			11.8.3
5,6		×																	18.19.18
5,6																×			18.19.19
5,6		×																	28.25.28
5,6																×			28.27.27
5,6		×																	32.31.32
5,6																×			32.33.32
5,6		×																	40.1.40
11,1									×							×			280.840.3

Seriphos besonders befremdend wirkt. An Stelle des Domas (101) treten nämlich eine ganze Menge von Pyramiden mit zum Teil recht hohen Indizes auf, die allerdings einen deutlichen Schwerpunkt in der nur um etwas über 3° von der (101) entfernten Pyramide (12.1.12) haben. Wenn auch alle diese Pyramidenflächen streng kristallographisch als eigene Flächen betrachtet werden müssen, so sind sie doch genetisch und morphologisch so nahe mit dem Doma (101) verwandt, daß man sie, in der Statistik wenigstens, mit diesem identifizieren darf.

Schon M. Bauer (2) konnte an den Lievriten von Herbornseelbach Vizinale zu (101) mit den Indizes (40.1.40) beobachten, wobei er auch feststellte, daß sie nie neben der (101), sondern nur statt dieser auftreten. Bei den Lievriten von Seriphos hingegen tritt nun das Doma (101) eigentlich überhaupt nicht auf, sondern es sind immer nur Vizinale, wie (26.1.26) oder (58.1.58) oder solche mit noch größeren Indizes vorhanden. Das Doma (101) ist also gänzlich durch Vizinale ersetzt, und es ist nicht leicht, die Grenze dieser Vizinalenbildung anzugeben. Unter diesen Umständen ist es wohl nicht unzulässig, dem Doma (101) oder vielmehr seinen Vizinalen eine größere Häufigkeitszahl als die streng mathematisch abgeleitete zuzubilligen, besonders im Hinblick darauf, daß diese Flächen mit freiem Auge immer noch als (101) erscheinen und durch ihre große Zahl und Größe für den Habitus der Kristalle von größter Bedeutung sind. Man wird also in Übereinstimmung mit den Fundortspersistenzen einen größeren Wert für die reelle Häufigkeit des Domas (101) annehmen und dieses auch bei den Lievriten von Seriphos zu den Leitformen zählen dürfen.

Die Vizinalenbildung um (101) herum ist höchstwahrscheinlich nur eine Folge der Parallelverwachsung und die Vermutungen, daß dem Lievrit eine niedrigere Symmetrie als die rhombische Holoedrie (rhombisch V_h) entspreche, erwiesen sich auf Grund des Ätzverhaltens als unbegründet. Als Nebenleitformen erscheinen in der Übersicht der Fundortspersistenzen bloß die Flächen (010) und (210). Hier ist der Unterschied zwischen den H-Werten ganz außerordentlich groß und man sieht, daß die für Seriphos charakteristischen zahlreichen Nebenleitformen keine allgemeinere Bedeutung besitzen. Die übergroße H-Zahl für (010) ist dadurch bedingt, daß in der Statistik der untersuchten Lievrite die Spaltfläche (010) nicht von der wirklichen Kristallfläche gleichen Zeichens getrennt wurde. Für diese beträgt aber die reelle Häufigkeit in guter Übereinstimmung mit der Fundortspersistenzzahl ungefähr 50%.

Über die weniger wichtigen Formen ist noch folgendes zu sagen:

Bei den Lievriten von Seriphos ist das Wachstum bloß auf die Zonen [001] und [101] beschränkt, im Gegensatz zu anderen Fundorten, an denen auch andere Zonen, vor allem die oft reichlich besetzte [100] zur Ausbildung gelangten. Dafür ist die Zahl der Flächen einschließlich der Vizinalflächen bei den griechischen Lievriten in beiden Zonen außerordentlich groß. Von den Flächen mit geringer Häufigkeit abgesehen, sind es vor allem die Prismen: (380), (250), (7.15.0), (12.25.0), (580), (9.13.0), (570), (790), (780), (9.10.0), (10.11.0), (17.18.0), (19.20.0), (36.37.0), und die Pyramiden: (12.11.12), (919), (10.1.10), (11.1.11), (12.1.12), (13.1.13), (14.1.14), die an den Lievriten von Seriphos zum erstenmal beobachtet wurden.

Riefung.

Scheinbar in engstem Zusammenhange mit der für die Lievrite so charakteristischen Vizinalbildung steht eine intensive Riefung fast aller Kristallflächen, die meist schon mit freiem Auge erkennbar ist, manchmal aber erst unter dem Mikroskop erkannt wird. Hierbei sind alle Übergänge zwischen einfacher Kombinationsriefung und richtiger Zonenriefung zu beobachten. Ein Unterschied zwischen der Riefung in der Hauptentwicklungszone [001] und der Riefung in der zweiten Zone [101] besteht im Grunde genommen nicht, nur ist sie in der Zone [101] meist noch viel feiner ausgebildet, als in der Prismenzone. In dieser sind (mit einigen Ausnahmen) alle Riefen untereinander und der *c*-Achse parallel, während in der Pyramidenzone alle Riefen der Kante zwischen (111) und (101) streng parallel gehen.

Möglicherweise handelt es sich auch bei der Zonenriefung nur um eine Weiterentwicklung der Kombinationsriefung, an der aber viel mehr, als zwei Flächen Anteil haben. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß die beobachtete Zonenriefung durch eine Art Interferenz der vielen möglichen Vizinalflächen (siehe Tab. III) zustandekommt. Bei der Messung kann man beim Auftreten einer Zonenriefung auch nicht selten schön gekrümmte Hohlflächen beobachten, die ein mehr oder minder kontinuierliches Reflexband liefern. Solche krumme Flächen sind vor allem in der Prismenzone ausgebildet, doch fehlen sie auch nicht in der Zone [101], wo sie, wohl viel seltener, immer jedoch auch als Hohlflächen auftreten.

Die Entstehung der Hohlflächen kann man sich vielleicht so erklären, daß man von zwei infolge Parallelverwachsung unter einem stumpfen Winkel zusammenstoßenden Flächen ausgeht und sich diesen Hohlraum durch Übergangs- oder Ausgleichsflächen überbrückt und teilweise ausgefüllt denkt. Eine Neigung zum Überbrücken des Hohlwinkels scheint jedoch nur dann zu bestehen, wenn

zwei Flächen mit hohen Indizes aneinanderstoßen (Beispiel: Antimonit, Topas usw.), während bei der Berührung von zwei Flächen mit elementaren Indizes, wie man bei den Zwillingsbildungen der Feldspate sehen kann, die Hohlkanten unverändert erhalten bleiben können.

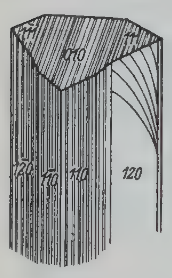


Fig. 6.

In ähnlicher Weise wie bei den von Lorenzen (18) beschriebenen Kristallen von Kangerdluarsuk treten aber auch an den Lievriten von Seriphos, insbesondere in der Prismenzone, krumme Riefen auf, die nicht der *c*-Achse parallel gehen und die auch bisweilen die Kanten von scheinbaren Hohlflächen darstellen, wie sie in Fig. 6 abgebildet sind. An größeren, meist verzerrten Kristallen, ist das Vorhandensein von krummen und scheinbar unorientierten Riefen in der Prismenzone etwas ganz gewöhnliches. Eine Erklärung für diese sonderbare, meist nur auf (120) beobachtete Erscheinung kann jedoch vorderhand noch nicht gegeben werden.

Eine dritte Art von Riefung kommt dadurch zustande, daß in der Prismenzone auch Riefen auftreten, die der Kante der betreffenden Prismenfläche mit der entsprechenden Kopffläche (meistens 101) parallel laufen und so eine Art schichtenweisen Aufbau des Kristalls erkennen lassen.

Ätzverhalten.

Um Aufschluß über die Symmetrieverhältnisse zu gewinnen, die auf Grund der kristallographischen und morphologischen Beobachtungen durchaus nicht einwandfrei zutage traten, wurden Ätzversuche vor allem an der künstlich angeschliffenen Endfläche (001) gemacht, wobei sich verdünnte heiße Salzsäure am geeignetsten erwies. Nach etwa 20—30 Sekunden dauernder Einwirkung der Säure auf die blank polierte Endfläche (001) konnten u. d. M. die ersten winzigen Ätzgrübchen beobachtet werden, die sich nach 1—2 Minuten so sehr vergrößerten, daß sie dann mit einem ungefähr 50fach vergrößernden Binokularmikroskop genau untersucht werden konnten. Die Ätzgrübchen auf (001) sind durchwegs streng disymmetrisch gebaut, und zwar werden sie von zwei krummen Flächen höherer Ordnung gebildet, die unter einem spitzen Winkel in einer Ebene zusammenstoßen, die der Fläche (010) streng parallel geht (Fig. 7).

Trotz genauester Prüfung der Ätzgrübchen an vielen Kristallen konnten auf (001) nie welche mit niedrigerer Symmetrie gefunden werden. Auch auf (010) kamen recht schöne Grübchen zum Vorschein, die ebenfalls streng disymmetrischen Charakter haben, jedoch von den

vorher beschriebenen verschieden sind, da sie viel breiter und auch flacher sind als diese (Fig. 8). Auf Grund dieser Beobachtungen kann mit Bestimmtheit gesagt werden, daß der Lievrit wirklich der bipyramidalen Klasse (Stufe V_h) des rhombischen Kristallsystems an-

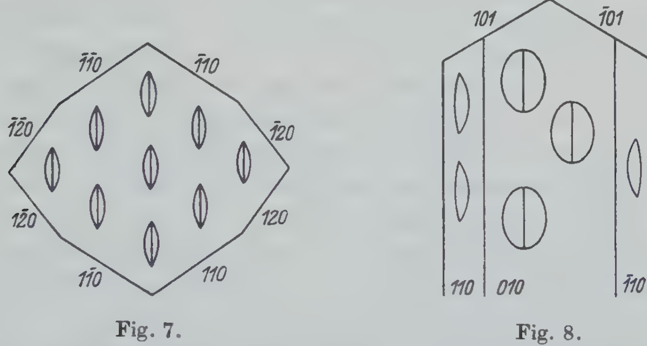


Fig. 7. Fig. 8.

gehört und daß die Flächen, die links und rechts von dem Doma (101) auftreten, doch nur als Vizinale zu dieser Fläche betrachtet werden dürfen. Die Ätzgrübchen auf (110) sind natürlich monosymmetrisch und haben das in Fig. 8 dargestellte Aussehen.

Zonarbau.

Bei diesen Ätzversuchen konnte an einigen Kristallen noch eine Erscheinung beobachtet werden, die deshalb ausführlicher beschrieben wird, weil sie uns die Möglichkeit gibt, das Wachstum und den Aufbau dieser Kristalle zu erforschen. Wenn man nämlich mit stark verdünnter *HCl* die Kristalle auf der Endfläche vorsichtig anätzt, kann man nach kurzer Zeit schon mit freiem Auge auf der spiegelnden Fläche ganze Scharen von feinen geraden Linien wahrnehmen, die sich zumeist zu winkelgleichen, schalig angeordneten Sechsecken zusammenschließen, wie man aus Fig. 9 ersehen kann. Wenn man dann diese Erscheinung durch Weiterätzen noch verstärkt, sieht man ganz deutlich, daß die Ätzfläche nicht mehr eine Ebene ist, sondern daß einzelne Zonen infolge stärkeren Abbaues durch die Säure gegenüber ihrer Umgebung deutlich vertieft erscheinen.

Es ist naheliegend für diese, unter ganz gleichen äußeren Bedingungen verschiedene Löslichkeit der einzelnen Zonen eine verschiedene chemische Zusammensetzung, wohl infolge isomorpher Mischung, anzunehmen. Aus den bisher bekannten Lievritanalysen (Tab. VI) geht hervor, daß das Mn^{II} (vorausgesetzt, daß es immer nur in der

zweiwertigen Oxydationsstufe vorliegt!) an Stelle des Fe^{II} in die Verbindung eingehen kann, und zwar bis zu 8,66% der Gesamtsumme, so daß die Formel schon seit langem ganz allgemein $Ca(Fe, Mn)_2 \cdot (FeOH) \cdot [SiO_4]_2$ geschrieben wird. Ebenso kann aber auch *Al* statt des Fe^{III} in die Verbindung eintreten, und zwar mit 1,75% bei den Kristallen von Seriphos und mit gar 6,74% der Gesamtsumme nach Comucci (5) bei den Lievriten von der Kontaktlagerstätte Oroli (Sardegna). Aus den entsprechenden Analysen (Tab. VI) kann man ersehen, daß nach den bisherigen Beobachtungen Mangan das Fe^{II} bis zu 27,6% und Aluminium das Fe^{III} gar bis zu 30,5% zu ersetzen vermag. (Die Lievrite von Seriphos haben nur 0,76% Fe^{II} durch *Mn*, jedoch 9% Fe^{III} durch *Al* ersetzt.)

Es ist nun recht wahrscheinlich, daß die Säurelöslichkeit des *Fe-Al*-Silikates eine andere ist als die des reinen *Fe*-Silikates von lievritischer Zusammensetzung und man kann es als ziemlich sicher annehmen, daß der Zonarbau dadurch zustandekommt, daß die Beimengung von Tonerde in den verschiedenen Zonen nicht die gleiche ist. Dem mehr als zehnmal kleineren Gehalt an *Mn* (nämlich 0,76% = 0,27% der Gesamtsumme) wird man wohl keinen größeren Einfluß zuschreiben dürfen. Ein exakter Beweis für die Vermutung, daß der Zonarbau vor allem durch tonerdereichere Schichten hervorgebracht wird, ist deshalb äußerst schwierig zu führen, da infolge der starken Absorption alle optischen Untersuchungsmethoden vollständig versagen. Ebenso ist ein einwandfreier chemischer Nachweis eines Wechsels des Tonerdegehaltes aus dem Grunde fast unmöglich zu erbringen, da die Zonen so schmal sind, daß sie fast nicht voneinander isoliert werden können. Um aber doch, wenn auch indirekt diese Frage zu lösen, wurde versucht, die Dichte verschiedener Schichten aus einem solchen zonargebauten Lievrit zu bestimmen, nachdem aus einer ganz dünnen Platte parallel (001)-Splitter aus deutlich vertieften Zonen herausgetrennt worden waren. Diese Splitter wurden in Clericischer Lösung zur Schwebe gebracht und zunächst beobachtet, daß sie untereinander durchaus nicht ganz genau die gleiche Dichte hatten. Körner aus anderen Teilen der gleichen Platte in die Lösung gebracht aber, waren deutlich schwerer als die zuerst hineingegebenen, doch war der Unterschied so gering, daß es nicht möglich war, ihn mit der Westphalschen Waage zu erfassen. Trotzdem ist man aber berechtigt, für die stärker säurelöslichen Zonen des Mischkristalles ein etwas geringeres spezifisches Gewicht anzunehmen und die Ursache für diesen Dichteunterschied im größeren Tonerdegehalt zu suchen. Es muß aber noch einmal betont werden,

daß ein ganz einwandfreier Beweis für diese Annahme doch nur auf chemischem Wege zu erbringen ist. Es sei auch noch erwähnt, daß das Analysenmaterial ein Gemenge aller Schichten war und daß deshalb die erhaltenen Zahlen die Durchschnittszusammensetzung aller dieser Zonen angeben. Auf Grund dieser Bauschwerte wurde eine Stellvertretung des Fe^{III} durch Al mit 9% errechnet. Wenn man nun aber eine Anreicherung der Tonerde in einzelnen Schichten (Zonarbau) für wahrscheinlich hält, dann würde die Tonerde schätzungsweise 30% des Fe^{III} ersetzen können.

Das Aussehen dieses, durch isomorphe Schichtung bedingten Zonarbaues ist in den Lichtbildern Fig. 9 u. 10 dargestellt. Man sieht auch im Bilde ganz deutlich, daß keine ausgesprochenen Ätzgrübchen die Korrosion der Schlifffläche und den Zonarbau hervorgebracht haben. Da es anfangs den Anschein hatte, als ob nur die zwei Flächentypen (100) und (110) an diesem Zonarbau Anteil hätten, wurde versucht, den Winkel zwischen zwei vermeintlichen Grundprismen (110) zu ($\bar{1}$10) zu messen und mit dem durch die kristallographische Messung erhaltenen Werte zu vergleichen. Dabei konnte eine Genauigkeit von ungefähr 10 Minuten unschwer erreicht werden.

An Kristall Nr. 1, der einen geradezu vorbildlichen Zonarbau zeigt, wurde jedoch im Punkt A (Fig. 9) statt eines Winkels von 67° 34′ ein Innenwinkel von 69° 20′ gemessen. Unter der Annahme, daß die Neigung dieser Flächen A—F und A—B zur b-Achse symmetrisch sei, wurde für sie ein Normalenwinkel $\varphi = 55° 20'$ auf (010) bezogen berechnet. Dieser Wert ist aber beinahe um 1° kleiner als der, welcher dem Grundprisma (110) entspricht. Überdies wurde auch festgestellt, daß der Winkel bei B 63° 00′ betrage, woraus sich nach dem gleichen Vorgange ein Winkel $\varphi = 58° 30'$ ergibt. Die Annahme, daß es sich also um gleichartige Flächen mit den Indizes (110) handle, mußte



Fig. 9.

daher unbedingt aufgegeben werden, und es wurden daraufhin alle gemessenen Winkel auf die gut ausgebildeten Spaltrisse nach (010) bezogen, die eine einwandfreie Orientierung ermöglichten. Auf diese Weise konnten folgende Flächentypen identifiziert werden:

	φ gem.	φ ber.	$\Delta\varphi$	Indizes
(010): *A*—*B*	54° 40′	54° 41′	— 0° 01′	(17.18.0)
(010): *C*—*D*	56 00	56 13	— 0 13	(110)
(010): *D*—*E*	61 00	60 51	+ 0 09	(650)
(010): *A*—*F*	56 00	56 13	— 0 13	(110)



Fig. 10.

Mit Beziehung auf die Spur der Spaltfläche (010) kommt den Flächen *B*—*C* und *E*—*F* nicht das einfache Zeichen (100) zu, sondern man findet für *B*—*C* die Indizes (25.1.0) und für *E*—*F* die Indizes (40.1.0). Das sind Flächen, die auch in der äußeren Formentwicklung der Kristalle angetroffen werden und die für eine schon frühzeitige Anlage dieser hochindizierten Flächentypen beweisend sind.

Auch bei Fig. 10 konnten die Ätzlinien auf die haarscharfe Spur der (010) bezogen werden, wobei folgende Werte gefunden wurden:

	φ gem.	φ ber.	$\Delta\varphi$	Indizes
(010): *A*—*B*	53° 10′	53° 22′	— 0° 12′	(9.10.0)
(010): *A*—*F*	51 10	51 14	— 0 04	(560)
(010): *D*—*E*	57 10	57 10	— 0 00	(28.27.0)
(010): *C*—*D*	53 40	53 41	— 0 01	(10.11.0)

Die Bestimmung der Fläche *B*—*C* als (810) mit einem $\varphi = 85°10'$ und der Fläche *E*—*F* als (16.1.0) mit einem gemessenen $\varphi = 87°40'$ ist infolge ihrer schlechten Ausbildung recht ungenau.

An einem weiteren Kristall konnten in analoger Weise die folgenden Flächen bestimmt werden: (010) und zwar nicht als Spaltriß, (780) mit $\varphi = 52°40'$, $\Delta\varphi = +4'$, (910) mit $\varphi = 85°50'$, $\Delta\varphi = +5'$ und endlich (25.1.0) mit $\varphi = 88°30'$.

In einem weiteren Fall wurde in etwas anderer Art als in Fig. 10 eine Verwachsung festgestellt, die als eine Parallelverwachsung gedeutet werden muß. Von einem, allerdings nicht sonderlich guten Spaltriß nach (010) ausgehend, wurden folgende Werte gefunden:

	φ gem.	φ ber.	$\Delta\varphi$	Indizes
(010): *A—B*	57° 10′	57° 10′	0° 00′	(28.27.0)
(010): *B—C*	55 10	54 51	+ 0 19	(19.20.0)
(010): *C—D*	58 30	58 29	+ 0 01	(12.11.0)
(010): *D—E*	54 40	54 41	— 0 01	(17.18.0)

Es muß noch gesagt werden, daß allen diesen Bestimmungen nicht eine unbedingte Gültigkeit zukommt, weil durch die manchmal recht schlechte Ausbildung der oft nur kurzen Streifen die Genauigkeit von $\sim 10'$ nicht immer erreicht werden kann. Nichtsdestoweniger geht aber schon aus den wenigen hier mitgeteilten Beispielen hervor, daß die kristallographisch festgestellten Schwankungen der Grundwinkel (Vizinale) schon im frühen Wachstum der Kristalle als wichtige Bauformen auftreten können. Im vorliegenden Falle ist aber auch der Beweis dafür erbracht, daß das zur Ermittlung der Grundwinkel angewandte Verfahren der Schwerpunktsbestimmung aus allen Vizinalen wirklich berechtigt und sogar geboten war, da das Grundprisma (110) selbst in einem früheren Stadium des Wachstums nur sehr selten auftritt. Die Vizinalen sind also nicht bloß nur als sekundäre Formen zu werten.

Im Ätzbilde konnten an den Lievriten von Seriphos bisher folgende Flächen der Prismenzone nachgewiesen werden: (010), (560), (780)*, (9.10.0)*, (10.11.0)*, (17.18.0)*, (19.20.0)*, (110), (28.27.0)*, (12.11.0)*, (650)*, (810)*, (910)*, (25.1.0)*, (40.1.0)*. Die mit * bezeichneten Indizes sind bisher nur an den griechischen Lievriten beobachtet worden, und es ist recht interessant, daß diese Formen auch durch das Ätzverhalten bestimmt werden konnten. Bei einer Weiterverfolgung des Zonarbaues dürfte es nicht schwer fallen, auch noch für andere Flächentypen eine ursprüngliche Anlage nachzuweisen. Wenn auch manche nur recht selten auftretende Flächen irgendwelchen Störungen und Verzerrungen ihr Scheindasein verdanken, das durch keine innere Ge-

setzmäßigkeit bedingt ist, so ist doch für eine bedeutende Anzahl der neuen Flächentypen auch durch das Ätzverhalten der Nachweis der Realität zu erbringen.

Natürliche Ätzung.

Im Zusammenhange mit der vorhin beschriebenen künstlichen Ätzung mit *HCl* ist noch auf jene Formen hinzuweisen, die durch einen natürlichen Ätzvorgang unbekannter Art hervorgebracht wurden und die an dem gemessenen Kristall Nr. 5 näher untersucht werden konnten. Von dem Angriffe des Lösungsmittels wurden die Flächen (110), (120), (010) und (111) und (101) betroffen. Die winzig kleinen Ätzgrübchen kamen vor allem auf (110) und $(1\bar{1}0)$ zur Ausbildung. Die recht flachen Vertiefungen zeigen meist die in Fig. 11 wiedergegebenen Formen, wobei Typus 1 den Typus 2 um ein Vielfaches an Häufigkeit übertrifft.

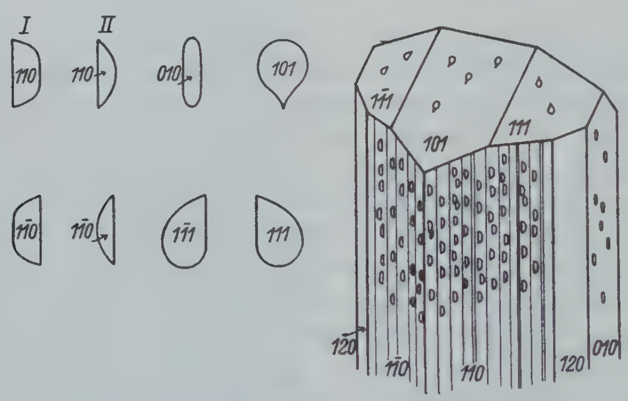


Fig. 11.

Beide Arten von Ätzgrübchen sind der Flächensymmetrie entsprechend monosymmetrisch. Ähnliche Formen sind auch auf (120) zu sehen, doch ist infolge stärkerer Korrosion ihre Ausbildung so schlecht, daß von einer Wiedergabe abgesehen werden muß. Die nicht gerade schönen Ätzgrübchen auf (010) lassen immerhin noch ziemlich deutlich eine disymmetrische Gestalt erkennen, doch sind sie wesentlich schmäler als die durch heiße *HCl* hervorgebrachten breiten elliptischen Vertiefungen. Auf (101) haben die Ätzgrübchen ein monosymmetrisches, tropfenförmiges Aussehen, während die auf (111) entstandenen Grübchen, wie ja zu erwarten, keinerlei Symmetrie erkennen lassen.

Recht interessant ist nun die Verteilung der Ätzgrübchen über die einzelnen Flächen. Auf (110) sind sie überaus zahlreich, auf (010)

schon weniger häufig und nur ganz selten auf den Flächen (101) und (111). Die Ursache für diese Erscheinung dürfte, von den primären Löslichkeitsunterschieden der kristallographisch verschiedenen Flächen abgesehen, die sein, daß in der Entwicklungszone [001] die Lockerstellen im Kristallgitter häufiger sind als in den Nebenzonen. Ein zentraler Schnitt parallel (010) durch einen Lievritkristall (Fig. 12), der über den Aufbau des Kristalles durch Anwachspyramiden und damit indirekt über die Wachstumsgeschwindigkeiten Aufschluß gibt, zeigt im Zentrum einen kleinen Kristall, bei dem das Verhältnis zwischen Länge und mittlerem Durchmesser 5 : 1 ist.

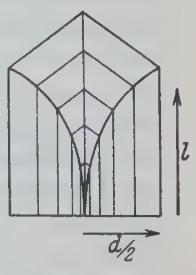


Fig. 12.

Die in der Zeiteinheit geschaffene Basisfläche einer Anwachspyramide in der Prismenzone ist bei kleinen Kristallen um ein Vielfaches größer als die in demselben Zeitintervall entstandene Basis einer Anwachspyramide von einer Fläche aus der Pyramidenzone. Bei diesem ausgedehnten und forcierten Flächenwachstum ist natürlich die Wahrscheinlichkeit der Lockerstellenbildung viel größer als auf kleinen Pyramidenflächen. Mit zunehmender Größe des Kristalles wird aber das Verhältnis zwischen Höhe und Dicke immer kleiner und kleiner, und infolgedessen kommen auch die Basisflächen der Anwachspyramiden einander an Größe näher. Bei den großen Kristallen sind dann die großen Unterschiede in der relativen Häufigkeit der Ätzgrübchen auf den verschiedenen Flächen ziemlich verschwunden. Die gleichen Verhältnisse wurden auch an künstlich angeätzten Kristallen, aber weniger deutlich, beobachtet.

Spaltbarkeit.

Eine Spaltbarkeit nach (010) ist deutlich ausgeprägt, wenngleich auch die Spaltfläche nie eine vollkommene Ebene darstellt. Spaltversuche mit Hilfe eines Meißels mißlangen meist vollkommen, hingegen gelang die Spaltung recht gut, wenn man mit einem kleinen Hammer einen scharfen Schlag in der Spaltebene auf den Kristall führte. Die Trennung erfolgte also in der Spaltebene leichter und vollkommener als in der zu ihr senkrecht stehenden Richtung. Bei der Schlagtrennung erfolgt nämlich die Trennung nach Art der Gleitung, wobei die Netzebenen so stark aneinander verschoben werden, bis sie endlich den Zusammenhang gänzlich verlieren, während es sich bei der Meißelspaltung um ein Auseinanderreißen zweier Netzebenen handelt, wobei gleich-

zeitig viele tausend Kristallhauptbindungen zertrümmert werden. Bei Mineralen von geringer Härte kommen diese Unterschiede nicht recht zur Geltung, wenngleich sie auch bei ihnen vorhanden zu sein scheinen, hingegen können sie sich bei Mineralen von größerer Härte recht deutlich bemerkbar machen. Eine Spaltbarkeit nach einer anderen Fläche als (010) konnte nicht beobachtet werden; vor allem ist durchaus keine Spaltbarkeit nach der Endfläche (001) festzustellen, die von manchen Forschern beschrieben wurde. In jeder anderen Richtung als der Spaltfläche (010) ist ein muscheliger, glasglänzender Bruch zu beobachten.

Optische Eigenschaften.

Die Lievritkristalle von Seriphos sind, wenn sie vollkommen frisch sind, von tiefschwarzer Farbe und zeigen einen lebhaften Glasglanz, der aber bei der Verwitterung vollkommen verschwindet. Der Lievrit ist in größeren Dicken ganz undurchsichtig und nur in außerordentlich dünnen Splittern oder Dünnschliffen ist ein Lichtdurchtritt wahrzunehmen. Die Strichfarbe ist schwarz mit einem Stich ins grüne, bei den unveränderten Kristallen, und schwarz mit bräunlichem Stich bei den zersetzten.

Alle Versuche, die Brechungsexponenten zu bestimmen (Prismenmethode, Totalrefraktometer, Lichtlinie), blieben infolge der ungewöhnlich starken Absorption erfolglos. Für die Dünnschliffuntersuchung mußten die Schliffe weit unter normale Dünnschliffdicke heruntergeschliffen werden, damit sie wenigstens durchscheinend wurden. Schliffe nach (001) und nach (010) ließen schon bei einer Dicke von $\sim 0{,}03$ mm etwas Licht hindurchtreten und konnten stellenweise bis auf 0,015 mm und auch noch weniger heruntergeschliffen werden. Es gelang aber nicht ein einzigesmal, einen brauchbaren Schliff nach (100) herzustellen. Eine Platte parallel der Endfläche (001) läßt den Austritt der ersten Mittellinie erkennen, wobei die Achsenebene der Fläche (100) parallel geht. Eine Bestimmung des Achsenwinkels ist bei so stark absorbierenden Kristallen, wie es die Lievrite sind, mit den gewöhnlichen optischen Hilfsmitteln und Methoden nicht möglich, da ja an Stelle der primären optischen Achsen nun zwei Achsenpaare auftreten, deren eines vom Brechungsexponenten, das andere vom Absorptionsindex in seiner Lage abhängig ist. Mit Hilfe der Universaldrehtischmethode nach Berek wurde jedoch an zwei Schliffen übereinstimmend ein scheinbarer Achsenwinkel $2\,V_A = 52°$ gefunden, welcher Wert vielleicht der Richtung der Reflexionsisotropie entsprechen dürfte. Unter An-

nahme eines mittleren Rechnungsexponenten $\beta = 1{,}89$ wird daraus ein scheinbarer Achsenwinkel $2\,V_E = 112°$ berechnet. Der optische Charakter konnte mit einem Kompensator nach Berek einwandfrei als positiv bestimmt werden. (Erste Mittellinie $= c = \gamma$.) Eine genaue Untersuchung der optischen Eigenschaften wird von Herrn Prof. M. Berek durchgeführt werden.

In einem Schliff nach (001) gelang es auch, die Doppelbrechung wenigstens annähernd zu bestimmen, und es wurde für $\beta - \alpha = 0{,}012$ gefunden. An diesem Dünnschliff von ungefähr 0,012—0,015 mm Dicke wurde als Absoprtionsfarbe, in der Richtung der *b*-Achse ein lichtes Gelbbraun mit einem fast unmerklichen Stich ins Grüne beobachtet und in der Richtung der *a*-Achse ein Dunkelbraun. Ein Schliff nach (010) zeigte für die *a*-Achse Gelbbraun, hingegen für die *c*-Achse vollständige Absorption trotz Verwendung hellsten Sonnenlichtes. Schliffe nach (100) blieben stets undurchsichtig.

Farbiger und damaszierter Schimmer.

In gleicher Weise wie bei den Lievritkristallen von Grönland und von Elba tritt auch bei einigen Kristallen von Seriphos ein schöner, vorwaltend blauer Schimmer auf. Die Farben gleichen den Anlauffarben des Stahles und sind vor allem an den Spaltflächen (010) und auch an Abformungsflächen gut wahrzunehmen. Man kann drei, durch ihre Entstehung verschiedene Arten des Schimmers unterscheiden. Bei der ersten, schon lange bekannten Art gelingt es optisch nicht, die farbig schimmernde Fläche irgendwie in Einzelelemente aufzulösen, und man wird wohl mit Blum (3) die Ursache dieses Schimmers in einer Umbildung des Lievrites selbst suchen müssen. Die davon betroffene Schichte ist aber so fein und so gut mit dem Kristall verbunden, daß man sie nicht abheben oder wegkratzen kann. Dieser Schimmer wird selbst bei hohen Temperaturen (500—1000° C) in kürzerer Zeit durchaus nicht zerstört, sondern es kommt vielmehr manchmal vor, daß bei dieser Erhitzung ein solcher farbiger Glanz auch an solchen Stellen auftritt, an denen er vorher nicht zu beobachten war. Um eine hydratische Neubildung kann es sich also nicht handeln, man könnte aber, wie schon Blum vermutete, an eine Umwandlung in Eisenglanz denken.

Leichter zu erklären ist die Ursache eines damaszierten Schimmers, den schon O. Mügge (23) an den Elbaner Lievriten beobachten konnte. An einem großen Lievritkristall, der gänzlich von Kalkspat und Quarz überzogen war, kann man auf einer Fläche (101) einen außerordentlich feinen, schimmernden Seidenglanz wahrnehmen, der von einer Unzahl

feinster Ätzgrübchen herrührt, die wahrscheinlich den CO_2-haltigen Lösungen ihre Entstehung verdanken, welche die umhüllende Kalkspatmasse zur Ausscheidung brachten. An einigen anderen Kristallen wird ein schöner farbiger Schimmer durch ganz feine Häutchen hervorgerufen, die sich leicht wegkratzen lassen und sich als Kalziumkarbonat erweisen.

Überzüge und Verwitterung.

Einige von den größeren Kristallen sind mit einem etwas fettig glänzenden Überzug bedeckt, der sich manchmal unschwer von den Kristallflächen abheben läßt und aus Limonit besteht. Der Prozeß der Limonitisierung ist jedoch nicht nur auf die Oberfläche beschränkt geblieben, sondern drang auch auf Spalt- und Verwachsungsflächen oft tiefer in das Mineral ein. Die Umwandlung bleibt jedoch immer nur auf solche ganz schmale Zonen beschränkt, während die anderen Teile des Kristalles vollkommen frisch und unversehrt bleiben.

Dichte.

Die Dichte des Lievrites wurde sowohl mit dem kalibrierten Pyknometer als auch durch die Ermittlung des Auftriebes bestimmt, den ein nicht zu kleiner, tadelloser Kristall in Wasser bei 18° C erfuhr. Mit dem Pyknometer wurde die Dichte des Lievrites mit 4,0399 (18° C) bestimmt, während mit der Auftriebsmethode 4,0395 (18° C) gefunden wurde. Das mittlere spezifische Gewicht ist 4,0397 gcm^{-3}.

Chemische Zusammensetzung.

Von den Lievriten von Seriphos wurden zwei chemische Analysen unter Leitung des 1. Assistenten, des Herrn Prof. Dr. A. Marchet durchgeführt, dem ich an dieser Stelle für manchen wertvollen Rat danken möchte. Wenn auch für beide Analysen nur wirklich ganz einwandfreies Material zur Verwendung gelangte, so muß doch betont werden, daß das Analysenmaterial von mehreren Kristallen stammt, deren Köpfe zur goniometrischen Messung verwendet worden waren.

I. Aufschluß mit konz. Salzsäure:

0,9902 g (bei 110° getrocknet) gaben: 0,2931 g SiO_2 ($I \cdot SiO_2 = 0{,}2900$ g, $II \cdot SiO_2 = 0{,}0031$ g),

0,9675 g (bei (110° getrocknet) gaben:

0,2878 g SiO_2 ($I \cdot SiO_2 = 0{,}2839$ g, $II \cdot SiO_2 + 0{,}0039$ g),

$R_2O_3 = 0{,}5854$ g, $Fe_2O_3 = 0{,}5603$ g (gravimetrisch), 0,0173 g AlO_3,

$R_2O_3 = 0{,}5683$ g, $Fe_2O_3 = 0{,}5456$ g (gravimetrisch), 0,0169 g Al_2O_3,

0,0068 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0024$ g MgO, 0,1361 g CaO,

0,0057 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0021$ g MgO, 0,1332 g CaO.

II. Eisenoxydulaufschluß:

0,1783 g (bei 110° getrocknet) verbrauchten 8,08 cm³ $KMnO_4$-Lösung, (1 cm³ = 0,007753 g FeO) entsprechend 0,06264 g FeO,

0,3453 g (bei 110° getrocknet) verbrauchten 14,75 cm³ $KMnO_4$-Lösung, entsprechend 0,1211 g FeO,

Manganoxydulbestimmung:

0,2526 g (lufttrocken) gaben 0,000685 g MnO,

0,2930 g (lufttrocken) gaben 0,000781 g MnO,

Wasserbestimmung nach Penfield-Brush:

1,1018 g (bei 110° getrocknet) ergaben 0,0222 g H_2O,

1,2500 g (bei 110° getrocknet) ergaben 0,0246 g H_2O.

Alkalien (28, 13) oder Chrom (25) wurden nicht gefunden, hingegen konnte ein ganz kleiner Gehalt an Fluor qualitativ nachgewiesen werden. In Tab. V sind die bei den Analysen gefundenen Gewichte in Gewichtsprozenten ausgedrückt und die ihnen entsprechenden mit 10 000 multiplizierten Molekularquotienten angegeben.

Tabelle V.

	I. Analyse		II. Analyse	
SiO_2	29,60	4908,8	29,74	4932,0
Al_2O_3	1,75	171,2	1,74	170,3
Fe_2O_3	17,57	1100,3	17,36	1087,2
FeO	35,12	4888,6	35,13	4888,6
MnO	0,27	38,1	0,27	38,1
CaO	13,75	2452,3	13,77	2459,9
MgO	0,25	62,0	0,21	52,1
H_2O	2,00	1110,1	2,00	1110,1
F	~0,01		~0,01	
Summe:	100,32		100,22	

$SiO_2 : (Fe_2O_3 + Al_2O_3 + H_2O) : (FeO + MnO + MgO) : CaO = 4908,8$ (4932,0) : 2381,8 (2367,6) : 4988,7 (4978,8) : 2452,3 (2452,9) = 2 : 1 : 2 : 1. Das Verhältnis der Sesquioxyde $(Fe_2O_3 + Al_2O_3) : SiO_2$ ist fast genau 1 : 4, während die Summe der Sesquioxyde zum Wasser sich annähernd wie 1 : 1 verhält.

Diese Verhältnisse entsprechen vollkommen der von Städeler (32) aufgestellten Formel $4\,SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O \cdot 4\,FeO \cdot 2\,CaO$ oder in anderer Schreibart: $H_2Fe_2^{II}Ca_2Fe_2^{III}Si_4O_{18}$. Mit Berücksichtigung der stellvertretenden Elemente könnte man schreiben: $Ca(Fe, Mn)_2 \cdot [(Fe, Al)OH] \cdot (SiO_4)_2$.

Tabelle VI.

Fundort	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
$Si_4Fe_4Fe_2Ca_2H_2O_{18}$	29,36		19,55	35,20		13,69		2,20	100,00[1]
Seriphos	29,74	1,74	17,36	35,12	0,27	13,77	0,21	2,00	100,22[2]
Seriphos	29,60	1,75	17,57	35,12	0,27	13,75	0,25	2,00	100,32[2]
Elba (31)	29,67		21,26	33,09	0,74	13,33		2,32	100,41
Elba (26)	29,83		18,61	35,93	1,50	12,44		1,60	99,41
Elba (32)	29,34		20,84	34,12	1,01	12,78		2,43	100,52
Elba (28)	29,93	0,36	20,16	31,83	3,02	13,71	0,30	0,42	100.22[3]
Elba (33)	29,28	0,61	23,00	31,90	1,59	13,78		1,27	101,43
Elba (21)	29,61	0,63	19,81	33,78	0,51	13,23		2,73	100,30
Elba (1)	28,87	0,85	19,79	34,49		13,58		1,91	99,49
Perda Niedda (20)	29,37	0,69	19,47	27,74	6,48	13,25	0,51	2,66	100,17
Oroli (5)	25,72	6,74	15,31	28,84	5,72	15,17		2,02	99,52
Herbornseelbach (29)	27,53		26,18	22,70	8,66	13,24		0,34	98,65
Herbornseelbach (35)	33,30		28,57	24,02	6,78	11,68		1,12	99,47
Skjaerpemyr (11)	29,36		20,62	27,77	7,55	12,57		2,06	99,93
Kangerdluarsuk (18)	29,30		20,30	35,50	1,97	13,71		1,90	100,68
Siorarsuit (4)	29,62		19,48	33,28	2,20	14,38		2,24	101,20
Djimara (16)	29,18	0,46	18,67	33,32	2,26	14,11	0,26	1,53	99,79
Shasta Co. (25)	28,09	0,32	20,80	29,93	3,24	15,89	0,18	1,62	100,20[4]
Golconda mine (13)	29,16	0,52	20,49	29,14	5,15	13,02	0,15	2,79	100,41[5]
Vancouver (15)	29,81	0,16	18,89	32,50	2,22	13,82	0,30	1,62	99,32

Beim Vergleich mit den Analysenzahlen aller bis heute analysierten Lievrite (Tab. VI) fällt vor allem der sehr kleine MnO-Wert des griechischen Fundortes auf. Der Lievrit von Seriphos ist der manganärmste seiner Art und kommt der theoretischen Formel durchaus recht nahe. Ziemlich bedeutend ist aber dafür der Gehalt an Tonerde, die an Stelle von Fe_2O_3 in die Verbindung eintreten kann, der, wenn man von der vielleicht nicht ganz zuverlässigen Analyse des Lievrits von Oroli (5) absieht, den Al_2O_3-Gehalt aller anderen Lievrite weit übertrifft. In Anlehnung an das für die manganreichen Glieder geprägte Wort »Manganlievrit« wird man für die Lievrite von Seriphos (und auch von Oroli) das Wort »Tonerdelievrit« gebrauchen dürfen.

Sonstige physikalische Eigenschaften.

Die Härte ist ziemlich genau 6. Die Lievrite sind gute Leiter der Elektrizität, und sie erweisen sich als diamagnetisch. Im Gegensatz zu

1) theoretische Formel nach Städeler (32).

2) + 0,01% F. 3) + K_2O, Na_2O. 4) + Cr_2O_3. 5) + Na_2O.

den meisten bisher beschriebenen Lievriten kann der von Seriphos vor dem Lötrohre nur mit Mühe zum Schmelzen gebracht werden. Es scheint daher der Schmelzpunkt der Lievrite von Seriphos etwas höher zu sein als bei den anderen (eisenärmeren und manganreicheren) Lievriten.

Schriftenverzeichnis.

1. Baschieri, A., Neue Betrachtungen über die Konstitution des Lievrits. Pr. verb. Soc. di Sc. Sosc. Nat. in Pisa **17**. 1908.
2. Bauer, M., Über den Lievrit von Herbornseelbach in Nassauen. Beitr. Min. 6. Reihe. 1890.
3. Blum, E., Pseudomorphosen, 3. Nachtrag 1863.
4. Böggild, O. B., On Ilvaite from Siorarsuit at Julianehaab, Greenland. Medd. om Grönland **25**. 1902.
5. Comucci, P., Sulle metamorphosi di contatto fra calcari e porfido granitico me giacimento metallifero di Oroli (Sardegna). Rend. Acc. Linc. Roma (5) **29**, 2. Sem. 1920.
6. Des Cloizeaux, M., Notices mineralogiques. Ann. min. 8. 1856.
7. Flink, G., Lievrit von Thyrill, Island. Bihang till K. sc. Vet. Akad. Handl. **12**, Afd. 2.
8. Frenzel, A., Tschermak Mitt. **14**, 124. 1895.
9. — Tschermak Mitt. **16**, 523. 1896.
10. Gentil, Sur l'ilvaite et la bustamite du Cap Bou-Garoune, Algerie. Bull. Soc. min. France **18**, 410. 1895.
11. Goldschmidt, V. M., Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Norsk Vid. Selsk. Skr. **199**. 402. 1911.
12. Grill, Soc. Ital. Sci. (detta dei 40), Roma 1913.
13. Hillebrand, W. F., Am. J. Sci. **13**. 1902.
14. Hintze, Handbuch der Mineralogie.
15. Hoffmann, G., Chemische Beiträge zur Geologie Canadas. Am. J. Sci. **42**, 432. 1891.
16. Koutznetzov, J., Sur la lievrite du gisement arsenifere de Djimara, Caucase du Nord. Bull. Com. Geol. **44**, Nr. 6. 1925.
17. Ktenas, K., Kontaktlagerstätten aus dem Kristallin (Seriphos). Jb. d. Univers. in Athen 1917 (griechisch mit franz. Resumé).
18. Lorenzen, J., On some Minerals from the Sodalyte Syenite in Julianehaab distrikt, south Greenland. Min. Mag. **5**. 1882.
19. — Untersuchungen einiger Mineralien aus Kangerdluarsuk in Grönland. Oefvers. Vet. Ak. Förh. 1884.
20. Manasse, E., Ilvait und andere Mineralien von der Perda Niedda in der Oriddese (Sardinien). Atti Linc. **5**. 1915.
21. — Petr. und mineralog. Untersuchungen über den monte Arco, Elba. Mem. Soc. Tosc. **28**. 1912.
22. Mösz, G., Daten zur krist. Kenntnis des Lievrits von Grönland, Tunugdliarfik. Mat. es term. tud. Ertesitö **17**. 1899.
23. Mügge, O., Über die Ursache des damaszierten Schimmers beim Lievrit. Ctbl. Min. 1917.

24. Panichi, U., Sulla Breislakite. Rend. Acc. sc. fis. e mat. Napoli **19**.
25. Prescott, B., Ilvaite from Shasta Co. California. Am. J. Sci. **26**. 1908.
26. Rammelsberg, C., Analyse. Pogg. Ann. **50**; Z. geol. Ges. **22**. 1870.
27. Rath, G. v., Geognostisch-mineralogische Fragmente aus Italien 8. Z. geol. Ges. **22**. 1870.
28. Reynolds, J., Die chem. Zus. d. Lievrits v. Elba (Rio). Chem. N. **36**.
29. Seger, H., Analyse bei Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie 1875.
30. Shannon, V., On the occurence of Ilvaite in the South Mountain Mining District, Idaho. Am. J. Sci. **45**. 1918.
31. Sipöcz, L., Über den Lievrit. Tschermak Mitt. 1875.
32. Städeler, Analyse. J. pr. Ch. **99**.
33. Stromeyer, F., Analyse. Schweigg. J. **62**. 1821.
34. Sundius, N., Lievrit fran Dannemora. Geol. för. i Stokholms förh. **37**.
35. Tobler, Analyse. Lieb. Ann. **99**.
36. Wada, F., Minerals of Japan. Tokyo 1904.
37. — Beiträge zur Mineralogie von Japan Nr. 3. Tokyo 1907.
38. Zambonini, F., Il tufo pipernoide della Campania e i suoi minerali. Mem. R. Com. Geol. d. Italia 7 II. 1917.

Eingegangen den 21. November 1932.

Die Kristallstruktur der Aluminiumhalogenide.

I. Die Kristallstruktur von AlF_3.

Von

J. A. A. Ketelaar in Amsterdam.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die Strukturen der Verbindungen von Aluminium mit den Halogenen sind unvollständig oder gar nicht bekannt. Vom kristallchemischen Standpunkte erschien die Untersuchung erwünscht, weil verhältnismäßig wenige Verbindungen AB_3 eingehend untersucht sind.

Die Untersuchung des $AlCl_3$ steht in engem Zusammenhang mit den Arbeiten von Smits, Meyering und Kamermans[1]) über die Dampfspannung des $AlCl_3$, welche die Aussagen der Theorie der Allotropie von Smits[2]) bestätigten. Über die röntgenographischen Untersuchungen in dieser Richtung und über die Struktur von $AlCl_3$ wird nächstens in dieser Zeitschrift berichtet werden.

Bestimmung der Kristallstruktur des AlF_3.

Über die Struktur des AlF_3 liegen zur Zeit nur eine Veröffentlichung eines Pulverdiagramms mit Indizierung von Ferrari und Scherillo[3]) und eine vorläufige Mitteilung des Verfassers[4]) vor. F. Ebert[5]) hat die isomorphen Trifluoride von *Fe*, *Co*, *Pd* und *Rh* untersucht und dafür auf Grund räumlicher Überlegungen eine Struktur aufgestellt, jedoch ohne Parameterbestimmung mittels der Berechnung der Röntgenintensitäten. Sich auf diese Angabe stützend, rechnet W. Nowacki[6]) diese Trifluoride seinem rhomboedrischen Gitter-Oktaedertypus zu. Es wird sich zeigen, daß dieses nur sehr angenähert richtig ist.

---

1) Smits, Meyering u. Kamermans, Pr. Acad. Amsterdam **34**, 1327. 1931.
2) Smits, Die Theorie der Allotropie. Leipzig 1921.
3) Ferrari und Scherillo, Gazz. **59**, 927. 1929.
4) Ketelaar, Nature **128**, 303. 1931.
5) Ebert, Z. anorg. Ch. **196**, 395. 1931.
6) Nowacki, Z. Krist. **82**, 355. 1932.

Aus der Literatur war bekannt, daß AlF_3 in fast kubischen Rhomboedern kristallisiert mit einem Polkantenwinkel von 88° 20′ bis 88° 30′[1]). Die Doppelbrechung ist schwach und positiv. Als Ausgangsmaterial wurde wasserhaltiges Aluminiumfluorid von Th. Schuchardt gebraucht. Durch Erhitzen mit Ammoniumfluorid wurde dieses entwässert. Weiter stellte Prof. P. P. Fedotieff (Leningrad) mir durch Sublimation erhaltene Kristalle von AlF_3 zur Verfügung. Auch an dieser Stelle spreche ich ihm hierfür meinen Dank aus.

Die Mehrzahl der beobachteten Interferenzen auf den Pulveraufnahmen konnte indiziert werden mit einer rhomboedrischen Elementarzelle: $a = 3{,}51$ Å, $\alpha = 88°40'$ (unten als kleines Rhomboeder bezeichnet); der entsprechende hexagonale Elementarkörper hat die Dimensionen $a = 4{,}91$ Å, $c = 6{,}23$ Å. Diese fast kubische Elementarzelle ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Form, welche ausschließlich würfelähnlich ist.

Eine Drehaufnahme um eine der Körperdiagonale eines solchen Würfels (Tabelle I) zeigte jedoch die Notwendigkeit einer Verdoppelung der Länge der hexagonalen c-Achse. Durch Eichaufnahmen mit Steinsalz wurde der wahre Elementarkörper bestimmt zu:

Hexagonale Elementarzelle:

$$a = 4{,}914 \text{ Å} \pm 0{,}005 \quad c = 12{,}46 \text{ Å} \pm 0{,}01 \quad \frac{c}{a} = 2{,}534$$

Rhomboedrische Elementarzelle:

$$a = 5{,}029 \text{ Å} \pm 0{,}005 \quad \alpha = 58°31' \quad V = 86{,}86 \text{ Å}^3,$$

beobachtet: kleines Rhomboeder $\alpha = 88°30'$[2]), berechnet $\alpha = 88°40'$.

Die Anzahl der Moleküle im Grundrhomboeder beträgt unter Benutzung der beobachteten Dichte[3]) $d = 3{,}10$:

$$Z = \frac{6{,}061 \times 10^{23} \times 3{,}10 \times 86{,}86 \times 10^{-24}}{83{,}97} = 1{,}956 \sim 2.$$

Die berechnete Dichte beträgt also $d = 3{,}19$.

---

1) Deville, Ann. Chim. et Physique (3) **61**, 333. 1861.

2) Deville, l. c.

3) Biltz, Z. anorg. Ch. **121**, 257. 1922.

Tabelle I.

Drehdiagramm von AlF_3 um $[11\bar{3}]$ (rhomboedrisch)[1]), CuK_α-Strahlung, Filmradius 2,47 cm.

Abstand in mm[2])	$10^3 \sin^2 \frac{1}{2}\delta$ gefunden	$10^3 \sin^2 \frac{1}{2}\delta$ berechnet	$h\,k\,i\,l$ hexagonal	$h\,k\,l$ rhomboedrisch	Intensität berechnet	Intens. beob.
			Äquator			
15,7	98	94	$10\bar{1}4$	211	0,8	ss
28,5	297	290	$21\bar{3}4$	310	3,2	st
32,8	380	375	$20\bar{2}8$	422	12,8	st
33,6	396	393	$22\bar{4}0$	$2\bar{2}0$	7,0	st
48,0	682	683	$32\bar{5}4$	$4\bar{1}1$	10,6	st
57,7	846	844	$30\bar{3}12$	633	4,8	mst
			1. Zone Höhe $l = 0{,}32$ cm			
18,5	137	128, 133	$10\bar{1}5$, $11\bar{2}3$	221, 210	0,3 + 7,0	st
25,0	236	233	$21\bar{3}1$	$2\bar{1}0$	1,2	s
34,5	413	408	$11\bar{2}9$	432	3,0	s
35,2	427	418, 427	$21\bar{3}7$, $22\bar{4}3$	421, $31\bar{1}$	1,9 + 0,2	ms
40,0	524	521	$31\bar{4}5$	410	2,9	s
			2. Zone Höhe $l = 0{,}65$ cm			
9,5	52	48	$10\bar{1}2$	110	11,1	sst
18,0	139	137	0006	222	1,3	s
19,0	152	146	$20\bar{2}2$	200	0,8	s
25,0	244	236, 244	$11\bar{2}6$, $21\bar{3}2$	321, $11\bar{2}$	10,0 + 6,0	st doppelt
34,6	418	415	$10\bar{1}10$	433	1,6	s
36,0	445	441	$31\bar{4}2$	$3\bar{1}0$	7,3	st
41,1	546	539	$40\bar{4}2$	$2\bar{2}\bar{2}$	0,5	ss
44,7	615	611	$21\bar{3}10$	432	1,9	s
46.0	639	637	$32\bar{5}2$	$31\bar{2}$	0,6	ss
54,3	785	782	$10\bar{1}14$	554	1,0	s
56,7	821	823	$41\bar{5}6$	510	9,4	mst
			3. Zone Höhe $l = 1{,}01$ cm			
16,0	131	128	$10\bar{1}5$	221	0,4	ss
16,5	137	133	$11\bar{2}3$	210	7,0	st
29,2	325	318, 324, 328	$20\bar{2}7$, $21\bar{3}5$, $30\bar{3}3$	331, 320, 300	0,5 + 2,1 + 0,1	s
34,0	410	408	$11\bar{2}9$	432	3,0	s
34,9	428	418, 429	$21\bar{3}7$, $31\bar{4}1$	421, $21\bar{2}$	1,9 + 3,7	ms
50,7	716	711, 717, 720	$40\bar{4}7$, $32\bar{5}5$, $41\bar{5}3$	511, $42\bar{1}$, $4\bar{1}0$	0,4 + 0,4 + 1,0	s

1) Diese Achse ist die Körperdiagonale des kleinen Rhomboeders, welche nicht mit der hexagonalen Achse zusammenfällt (hexagonal $[4\bar{4}1]$).

2) Nicht korrigiert.

Tabelle I (Fortsetzung).

Abstand in mm	$10^3 \sin^2 \frac{1}{2}\delta$ gefunden	$10^3 \sin^2 \frac{1}{2}\delta$ berechnet	*h k i l* hexagonal	*h k l* rhomboedrisch	Intensität berechnet	Intens. beob.
			4. Zone Höhe $l = 1{,}43$ cm			
19,5	193	192	$20\bar{2}4$	220	13,5	sst
26,6	292	290, 294	$21\bar{3}4, 30\bar{3}0$	$310, 2\bar{1}\bar{1}$	4,4	ms
37,2	474	473	$21\bar{3}8$	431	0,8	ss
41,7	551	550	00012	444	1,7	s
43,5	582	585	$40\bar{4}4$	400	1,9	s
49,0	675	669, 686	$31\bar{4}8, 41\bar{5}0$	$521, 3\bar{1}\bar{2}$	0,0 + 1,6	s+
61,0	843	844	$30\bar{3}12$	552	1,3	s−
63,0	863	866	$32\bar{5}8$	530	6,5	mst

Identitätsperiode: $I = n\lambda\sqrt{1 + \frac{R^2}{l^2}}$

$n = 1$ $l = 0{,}31$ cm $I = 12{,}00$ Å
$n = 2$ $l = 0{,}65$ $I = 12{,}13$
$n = 3$ $l = 1{,}01$ $I = 12{,}22$
$n = 4$ $l = 1{,}43$ $I = 12{,}24$

Mittel $I = 12{,}15$ Å.

Berechnet aus den Pulverdiagrammen $I = 12{,}11$ Å.

Diskussion der Raumgruppen.

Alle beobachteten Interferenzen der Dreh- und Pulverdiagramme ließen sich restlos durch den obigen rhomboedrischen Elementarkörper erklären (Tabellen I u. II).

Lauediagramme wiesen auf die Klassen C_{3v}, D_3, D_{3d} hin.

Weil also keine nichtrhomboedrischen Interferenzen beobachtet wurden, kommen als wahrscheinlich nur in Frage die Raumgruppen:

$$C_{3v}^5,\ C_{3v}^6,\ D_3^7,\ D_{3d}^5,\ D_{3d}^6.$$

Auf Drehaufnahmen um [010] (hexagonale Indizierung) kommen sicher vor $10\bar{1}7$, $20\bar{2}7 + 30\bar{3}3$ und $30\bar{3}9$; dadurch sind die Raumgruppen C_{3v}^6 und D_{3d}^6 ausgeschlossen.

In Betracht kommen also nur: C_{3v}^5, D_3^7, D_{3d}^5. Es sind zwei *Al*-Atome und sechs *F*-Atome im Elementarkörper unterzubringen.

Nur wenige Reflexionen ließen sich nicht auf das kleine Rhomboeder beziehen; es sind, auf das wahre Rhomboeder bezogen, solche mit ungerader Summe der Indizes. Bei den isomorphen Fluoriden des *Rh* und *Pd*, wo das Streuvermögen der Metallatome vorherrscht, sind nach

Ebert[1]) gar keine Reflexionen $h + k + l \neq 2p$ beobachtet. Die Metallatome besetzen also innerhalb enger Grenzen notwendig die Punktlagen uuu und $\sim u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}$.

A. *Setzen wir zuerst die Gleichwertigkeit der sechs F-Atome voraus* und prüfen die möglichen 6-zähligen Punktlagen[2]). Nur zwei Anordnungen sind möglich:

1. D_3^7 6 (f): xyz, yzx, zxy; $\bar{y}\bar{x}\bar{z}$, $\bar{x}\bar{z}\bar{y}$, $\bar{z}\bar{y}\bar{x}$.

Die drei 6-zähligen Punktlagen in D_{3d}^5 sind in dieser Punktlage inbegriffen.

2. C_{3v}^5 6 (c): xyz, zxy, yzx; xzy, zyx, yxz.

ad 1: Die Al-Atome besetzen entweder zwei einzählige Punktlagen: 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ oder eine zweizählige Punktlage uuu, $\bar{u}\bar{u}\bar{u}$ mit $u \cong \frac{1}{4}$. Nun wird 111 niemals beobachtet, weder auf Pulver- noch auf Drehdiagrammen. Also wird $x + y + z = S \sim \frac{1}{4}$ (oder $\frac{3}{4}$, $\frac{5}{4}$) sein. Wegen dem schwach beobachteten 222 kommen für Al nur die parameterfreien Punktlagen 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ in Frage.

Es ist aber unmöglich die Intensitäten mit diesen Punktlagen richtig zu berechnen. (210) ist nämlich mit großer Intensität vorhanden. Der Strukturfaktor der Al-Atome ist $= 0$, jener der F-Atome wird folgend berechnet: die Werte $xh + yk + zl$ lauten:

$$\begin{array}{ccc} 2x + y & 2y + z & 2z + x \\ -2y - x & 2x - z & -2z - y. \end{array}$$

Durch Einführung von $x + y + z = s$ werden sie zu

$$\begin{array}{ccc} 2x + y & y - x + s & 2s - x - 2y \\ -2y - x & x + y - s & 2s + 2x + y. \end{array}$$

Weil $s \cong \frac{1}{4}$ sein soll, ergibt sich für den Strukturfaktor der F-Atome ebenfalls der Wert 0.

Auch bei Abweichungen verträglich mit der Auslöschung von 111 wird niemals ein Strukturfaktor von der richtigen Größenordnung erhalten. Fall A 1 scheidet also aus.

ad 2: In dieser Raumgruppe C_{3v}^5 besetzen die Al-Atome zwei einzählige Punktlagen uuu und $u'u'u'$. Wie oben auseinandergesetzt, kommen nur Werte $u' = u \pm \frac{1}{2}$ in Frage. Die Auslöschung von 111 läßt sich mit diesen Punktlagen nicht erklären, weil der Strukturfaktor der F-Atome für diese Reflexion immer seinen maximalen Wert haben würde.

---

1) l. c. 2) Wyckoff, The analytical expression of the theory of space groups. 2nd Edition, Washington 1930.

Weil es nicht gut möglich ist, aus dem Befund der Laueaufnahmen eine niedrige Symmetrie exakt auszuschließen, wurde auch noch die Raumgruppe C_{3i}^2 untersucht (über C_3^4 siehe unten).

Die 6-zählige Punktlage 6 (f) verlangt einen Wert $x + y + z = s \sim \frac{1}{4}$ (oder $\frac{3}{4}$, $\frac{5}{4}$) wegen der Auslöschung von 111. Wegen 222 = schwach besetzen die *Al*-Atome bei dieser Anordnung die Punktlagen ohne Parameter: 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Mit dem Wert $s = \frac{1}{4}$ ($\frac{3}{4}$, $\frac{5}{4}$) wird der Strukturfaktor von 100 und 322 (und 122) identisch. Nun ist 100 ausgelöscht, 322 hingegen ist schwach, aber deutlich beobachtet. Auch innerhalb der möglichen Grenzen des Wertes von s (welche aus der Intensität von 444 hervorgehen) läßt sich ein richtiges Verhältnis der beiden Intensitäten nicht berechnen.

B. *Die sechs F-Atome können auch zwei dreizählige Punktlagen einnehmen.*

1. D_{3d}^5 3 (*d*) und 3 (*e*). Die starke Intensität von 210 ist mit dieser Anordnung nicht zu erklären, weil der Strukturfaktor der *Al*-Atome ~ 0 ist und die *F*-Atome hier auch eine Intensität = 0 geben.

2. C_{3v}^5 2 × 3 (*b*). Die Reflexion $1\bar{1}0$ ist nicht beobachtet. Der Strukturfaktor hat die Form:

$$S = 2\,Al + 2\,F + 2\,F\ \cos 2\pi\,(v_1 - u_1) + 2F\ \cos 2\pi\,(v_2 - u_2).$$

Die Auslöschung verlangt: $v_1 - u_1 = \frac{1}{2}$ und $v_2 - u_2 = \frac{1}{2}$ innerhalb ziemlich enger Grenzen. Mit diesen Werten wird der Strukturfaktor für 100:

$$\sim 0\,Al + F\,(\cos 2\pi\,u_1 + \cos 2\pi\,u_2 + i \sin 2\pi\,u_1 + i \sin 2\pi\,u_2).$$

Diese Reflexion ist ausgelöscht, also ist: $u_2 = u_1 \pm \frac{1}{2}$. Dies ist aber ausgeschlossen, weil sonst alle Reflexionen $h + k + l \neq 2p$ ausgelöscht sein sollten, während z. B. 210 stark beobachtet ist.

3. D_3^7 2 × 3 (*d*) oder 2 × 3 (*e*) sind unmöglich wegen der Auslöschung von 111.

Die einzige übrigbleibende Möglichkeit bildet 3 (*d*) + 3 (*e*):

$$3\,(d){:}\ u_1\bar{u}_1 0,\ \bar{u}_1 0 u_1,\ 0 u_1 \bar{u}_1 \text{ und } 3\,(e){:}\ u_2\bar{u}_2\tfrac{1}{2},\ \bar{u}_2\tfrac{1}{2}u_2,\ \tfrac{1}{2}u_2\bar{u}_2.$$

Für die *Al*-Atome kommt wegen 222 = schwach nur die zweizählige Punktlage in Frage:

$$2\,(c){:}\ u_3u_3u_3,\ \bar{u}_3\bar{u}_3\bar{u}_3 \text{ mit } u_3 \cong \pm\tfrac{1}{4}.$$

Wie man aus Tabelle II sieht, gibt diese Anordnung mit geeigneten Parameterwerten eine vollständige Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten.

Es ist unwahrscheinlich, daß in der Raumgruppe C_3^4 noch eine wesentlich andere Parameterkombination besteht, welche die Intensitäten gleich richtig wiedergibt. Bei der großen Zahl der Parameter (7) ist es nicht möglich, alle Kombinationen zu prüfen. Die Berechnung ergab jedenfalls, daß eine gleichmäßige Verteilung der *Al*-Ebenen (*Al*: 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$) längs der hexagonalen Achse ausgeschlossen ist.

Die in Tabelle II berechneten Intensitäten wurden erhalten mittels der Formel:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \delta}{\cos \frac{1}{2}\delta \sin^2 \frac{1}{2}\delta} \times A \times j \times S^2.$$

Der Abfall des Streuvermögens wurde nach den Angaben von James und Brindley[1]) für Al^{3+} und F^- berücksichtigt. Den Einfluß der Absorption wurde berechnet nach Claassen[2]) mit einem Absorptionskoeffizient $\mu = 80$ (berechnet für dichtes AlF_3 $\mu = 90$). Der Einfluß des nicht berücksichtigten Temperaturfaktors ist wohl gering. Aufnahmen bei der Temperatur flüssiger Luft zeigten keine merkbaren Änderungen in den Intensitätsverhältnissen.

Die beobachteten Intensitäten wurden erhalten durch Photometrierung mit Hilfe des selbstregistrierenden Photometers von Moll und graphische Auswertung der Kurven. Die Schwärzungen lagen im Gebiete, wo diese den Intensitäten gleichgesetzt werden können. Einige sehr schwache Reflexionen konnten nicht sehr genau gemessen werden, und sind nur visuell geschätzt worden.

Durch Ausprobieren wurden folgende Parameterwerte bestimmt; auf Grund dieser ist die Tabelle II berechnet.

$$\begin{array}{lll} Al: & u_1u_1u_1,\ \bar{u}_1\bar{u}_1\bar{u}_1 & \text{mit } u_1 = 0{,}237 \pm 0{,}002, \\ F: & u_2\bar{u}_2 0,\ \bar{u}_2 0 u_2,\ 0 u_2\bar{u}_2 & \text{mit } u_2 = 0{,}430 \pm 0{,}003, \\ & u_3\bar{u}_3\tfrac{1}{2},\ \bar{u}_3\tfrac{1}{2}u_3,\ \tfrac{1}{2}u_3\bar{u}_3 & \text{mit } u_3 = 0{,}070 \pm 0{,}003. \end{array}$$

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten bei den 70 angeführten Reflexionen ist sehr befriedigend. Die Drehdiagramme bestätigen weiterhin die berechneten Intensitätsverhältnisse unter den auf den Pulverdiagrammen zusammenfallenden Reflexionen.

---

1) James und Brindley, Z. Krist. 78, 470. 1931.

2) Claassen, Phil. Mag. (7) 9, 57. 1930.

Tabelle II.

Pulverdiagramm von sublimiertem AlF_3, CuK_α-Filmradius, 4,94 cm.

Abstand in mm[1])	$10^3 \sin^2 \frac{1}{2}\delta$ gefunden	$10^3 \sin^2 \frac{1}{2}\delta$ berechnet	$h\,k\,i\,l$ hexagonal	$h\,k\,l$ rhomboedrisch	Intensität berechnet	Intensität gemessen	Intensität geschätzt
—	—	34,4	0003	111	0,4	—	—
—	—	36,5	$10\bar{1}1$	100	0,0	—	—
21,8	48,0	48,0	$10\bar{1}2$	110	45,0	40,0	sst
30,8	94,2	93,9	$10\bar{1}4$	211	1,0	—	ss
—	—	98,2	$11\bar{2}0$	$1\bar{1}0$	0,0	—	—
36,0	127	128	$10\bar{1}5$	221	0,7	—	ss
36,7	133	133	$11\bar{2}3$	210	14,0	15,2	st⁻
		135	$20\bar{2}1$	$11\bar{1}$	0,0		
37,5	137	137,5	0006	222	2,7	2,8	s
38,6	146	146	$20\bar{2}2$	200	1,6	—	ss
44,7	192	192	$20\bar{2}4$	220	20,7	20,0	st+
48,5	222	220	$10\bar{1}7$	322	0,9	—	ss
—	—	226,5	$20\bar{2}5$	311	0,4	—	—
50,0	235	233	$21\bar{3}1$	$2\bar{1}0$	1,5	19	st
		236	$11\bar{2}6$	321	14,6		
50,9	243	244	$21\bar{3}2$	$11\bar{2}$	9,8	9,2	m+
54,9	278	277	$10\bar{1}8$	332	0,3	0,8	ss
56,4	292	290	$21\bar{3}4$	310	1,9	6,0	ms breit
		294	$30\bar{3}0$	$21\bar{1}$	3,5		
—	—	310	0009	333	0,3	—	—
59,8	324	318	$20\bar{2}7$	331	0,6	0,7	s
		324,5	$21\bar{3}5$	320	2,7	2,0	
		328,5	$30\bar{3}3$	300, $22\bar{1}$	0,2		
65,2	376	375	$20\bar{2}8$	422	7,9	7,3	m
66,9	393	393	$22\bar{4}0$	$2\bar{2}0$	3,9	3,7	ms
68,4	407,5	408	$11\bar{2}9$	432	3,4	2,6	s
69,3	416,5	415	$10\bar{1}10$	433	1,8	3,7	ms
		418	$21\bar{3}7$	421	2,1		
70,5	428	426,5	$22\bar{4}3$	$31\bar{1}$	0,2	6,2	m
		429	$31\bar{4}1$	$21\bar{2}$	4,1		
		431,5	$30\bar{3}6$	330, 411	1,1		
71,7	440,5	441	$31\bar{4}2$	$3\bar{1}0$	7,8	5,8	m
75,0	474,5	473	$21\bar{3}8$	431	0,9	1,2	s⁻
—	—	486	$31\bar{4}4$	$32\bar{1}$	0,3	—	—
—	—	496	$10\bar{1}11$	443	0,6	—	—
—	—	513	$20\bar{2}10$	442	0,2	—	—

1) Korrigiert für Stäbchendicke.

Tabelle II (Fortsetzung).

Abstand in mm[1])	$10^3 \sin^2 \frac{1}{2}\delta$ gefunden	$10^3 \sin^2 \frac{1}{2}\delta$ berechnet	*h k i l* hexagonal	*h k l* rhomboedrisch	Intensität berechnet	Intensität gemessen	Intensität geschätzt
79,7	521	520,5	$31\bar{4}5$	410	3,3	2,0	s+
80,6	530	528	$40\bar{4}1$	$3\bar{1}\bar{1}$	0,0	—	sss
		530,5	$22\bar{4}6$	420	0,5		
81,5	539	539	$40\bar{4}2$	$2\bar{2}\bar{2}$	0,6	—	sss
82,7	552	550	00012	444	1,8	1,5	s
86,2	586	585	$40\bar{4}4$	400	2,0	1,7	s
—	—	594	$20\bar{2}11$	533	0,6	—	—
87,6	601	604	$30\bar{3}9$	225, 441	0,9	—	ss
88,8	612	611	$21\bar{3}10$	532	2,1	4,9	m
		612	$31\bar{4}7$	430	3,3		
—	—	619,5	$40\bar{4}5$	$33\bar{1}$	0,2	—	—
—	—	626	$32\bar{5}1$	$3\bar{2}0$	0,2	—	—
91,1	636	637	$32\bar{5}2$	$31\bar{2}$	0,6	—	sss
92,9	653	648	$11\bar{2}12$	543	0,0	—	sss
—	—	669	$31\bar{4}8$	521	0,0	—	—
96,0	682	679	$10\bar{1}13$	445	0,9	6,5	m
		683	$32\bar{5}4$	$41\bar{1}$	5,4		
		686	$41\bar{5}0$	$3\bar{1}\bar{2}$	1,5		
97,0	691	692	21311	542	2,2	1,5	s⁻
—	—	703	$22\bar{4}9$	531	0,6	—	—
—	—	711	$40\bar{4}7$	511	0,4	—	—
100,0	719	717,5	$32\bar{5}5$	$42\bar{1}$	0,4	1,8	s
		720	$41\bar{5}3$	$4\bar{1}0, 32\bar{2}$	2,0		
105,5	768	768	$40\bar{4}8$	440	1,7	2,0	s
107,3	783	777	$20\bar{2}13$	553	1,0	—	s
		782	$10\bar{1}14$	554	1,0		
110,3	807	807	$31\bar{4}10$	541	7,0	8,6	mst
		809	$32\bar{5}7$	520	1,2		
112,3	823	822	$50\bar{5}1$	$3\bar{2}\bar{2}$	0,0	10,3	mst+
		823,5	$41\bar{5}6$	510	9,4		
—	—	833	$50\bar{5}2$	$4\bar{1}\bar{1}$	0,0	—	—
115,3	845	844	$30\bar{3}12$	633, 552	2,5	2,4	ms
—	—	860	00015	555	0,5	—	—
118,1	865,5	866	$32\bar{5}8$	530	6,2	6,0	m

1) Korrigiert für Stäbchendicke.

Diskussion der Struktur.

Ohne irgendwelche Raumvorstellungen zu Hilfe zu nehmen, wurde an Hand der Intensitäten eine Struktur abgeleitet, welche in Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten steht. Diese Struktur besteht abwechselnd aus Ebenen von *Al*-Atomen und *F*-Atomen. Obgleich diese Ebenen nicht ganz äquidistant sind, gehört diese Struktur doch zu den Koordinationsgittern. Dies steht im Einklang mit dem hohen Schmelzpunkt (etwa 1000—1100°).

In einer *Al*-Ebene ist jedes *Al*-Atom regelmäßig von sechs *Al*-Atomen in einem Abstand von 4,91 Å umgeben.

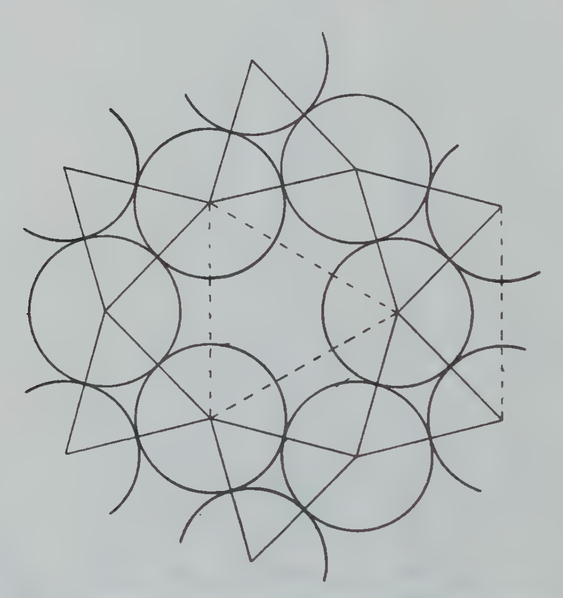


Fig. 1. Schematische Darstellung einer Fluorebene.

Die *F*-Ebenen sind weniger regelmäßig gebaut (Fig. 1). Eine dichte Packung war hier nicht zu erwarten, weil eine solche einen Abstand von 2,84 Å zwischen zwei *F*-Atomen ergeben würde. Der Typus der vorhandenen Packung ist zwar deutlich zu erkennen, aber er ist deformiert. Jedes *F*-Atom hat in seiner Ebene vier nächste Nachbarn im Abstand 2,53 Å und zwei in weiterer Entfernung von 3,4 Å. Hieraus folgt für den Radius des *F*-Ions $r = 1{,}27$ Å. Dieser Wert ist etwas niedriger als der gebräuchliche $r = 1{,}33$ Å. Es sind aber öfters kleinere

Abstände zwischen zwei F-Atomen beobachtet worden[1]), z. B. in MgF_2, ZnF_2, FeF_2, NiF_2 2,47 Å, bzw. 2,47 Å, 2,46 Å, 2,53 Å. Im Tysonit, $(Ce, La)F_3$, findet Oftedal einen Abstand zweier F-Atome zu 2,54 Å[2]). Es könnte sich bei diesen Variationen vielleicht um einen Einfluß der Koordination handeln.

Der Abstand zwischen einem F-Atom und seinen vier nächsten Nachbarn in den anderen F-Ebenen beträgt 2,57 Å, ist also fast gleich dem Abstand innerhalb einer F-Ebene. Während die F-Ebenen untereinander äquidistant sind, gilt dies nicht von den Al-Ebenen. Ihre Abstände sind 1,76 Å und 2,39 Å. Die vertikale Anordnung (Fig. 2) ist derart, daß eine Al-Ebene eine F-Ebene im Abstand 0,88 Å und eine solche im Abstand 1,19 Å hat. Der Abstand eines Al-Atoms von den drei nächsten F-Atomen ist 1,71 Å, von den drei anderen 1,89 Å. Berechnet nach Zachariasen[3]) ist der Abstand zwischen Al^{3+} und F^- gleich 1,76 Å. Mit diesem Werte des Abstandes zwischen Al und F ist es verständlich, warum die Al-Atome nicht in der Mitte zwischen zwei F-Ebenen angeordnet sind. Bei den anderen Trifluoriden mit größerem Kation wird das wohl der Fall sein. Es läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, warum jedesmal zwei Al-Ebenen sich einer F-Ebene nähern. Vielleicht haben wir hier eine Wirkung von Kräften, welche bei den anderen Aluminiumhalogeniden zu Doppelmolekülbildung Anlaß geben. Die wässerige Lösung ist teilweise auch assoziiert zu Doppelmolekülen[4]).

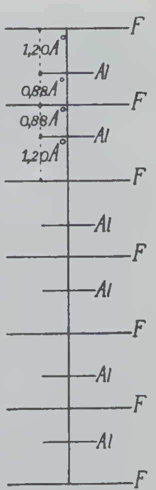


Fig. 2. Vertikale Anordnung der Al- und F-Ebenen.

Vergleichen wir nun die aufgestellte Struktur mit dem Gitter-Oktaedertypus nach W. Nowacki[5]), so weicht diese Struktur in zwei Hinsichten hiervon ab. Erstens ist keine hexagonal dichteste Packung vorhanden (diese wäre realisiert mit den Parameterwerten der F-Atomlagen $u_2 = \frac{2}{6}$ und $u_3 = \frac{1}{6}$) und weiter sind die Metallebenen nicht äquidistant.

---

1) P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht. Z. Krist. 1931, Ergänzungsband, S. 158.

2) Oftedal, Z. physikal. Ch. 13, 190. 1931.

3) Zachariasen, Z. Krist. 80, 137. 1931.

4) Speransky nach Gmelin-Kraut. 7. Aufl. 2, 2, 620.

5) L. c.

Auch in den anderen Trifluoriden, welche in diesem AlF_3-Typus kristallisieren, liegt keine dichteste Packung der F-Atome vor. Durch das größere Metallatom sind dort die Metallebenen aber wohl äquidistant.



Fig. 3. Modell der Struktur (Al-Atome unsichtbar).

Eine weitere Eigentümlichkeit der Struktur bilden die Hohlräume, die darin vorkommen. Aus Fig. 1 sieht man, daß diese Hohlräume durch unregelmäßige Sechsecke begrenzt sind. Oben und unten sind sie abgeschlossen durch F-Atome. Es gibt deren zwei Arten, nämlich solche um 000 und um $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Auf zwei Moleküle AlF_3 kommt also ein Hohlraum jeder dieser zwei Arten. Diese Eigentümlichkeit erklärt das merkwürdige Verhalten der Hydrate von AlF_3[1]). Wird nämlich $AlF_3 \cdot 3\frac{1}{2}\,H_2O$ erhitzt, so verliert es bei 110° $2\,H_2O$, bei 130—140° entweicht $\frac{1}{2}\,H_2O$, zwischen 210° und 250° abermals $\frac{1}{2}\,H_2O$. Das zurückbleibende $2\,AlF_3 \cdot H_2O$ wird erst bei Rotglut ganz zersetzt. Umgekehrt nimmt wasserfreies AlF_3 kein Wasser mehr auf. Dieses Verhalten wird ungezwungen durch unsere Struktur erklärt. Die letzten zwei Moleküle Wasser (bezogen auf $2\,AlF_3$) befinden sich in den zwei Hohlräumen und entweichen nur sehr schwer. Das entwässerte Salz nimmt kein Wasser auf, weil das Gitter in sich abgeschlossen ist.

Pulveraufnahmen von $2\,AlF_3 \cdot H_2O$ sind ungefähr gleich mit denen von AlF_3. Der Elementarabstand ist gleich. Aus einigen beobachteten Intensitätsänderungen konnte geschlossen werden, daß das H_2O-Molekül sich in uuu befindet, mit u entweder 0,5—0,6 oder 0,9—1,0, also gerade in den Hohlräumen. Über die Struktur dieser Hydrate wird noch näher berichtet werden.

Diese Struktur bildet den Prototyp für das Gitter einer Anzahl von Trifluoriden. Im AlF_3-Gittertypus kristallisieren nämlich auch die Trifluoride der Metalle der achten Gruppe: Fe, Co, Rh, Pd[2])[3]).

---

1) E. Baud, Ann. Chim. et Physique (8) 1, 60. 1904.

2) Ebert, l. c.

3) Nowacki, l. c.

Diese Struktur ist bei *Cr* (wird in diesem Laboratorium untersucht), *Ni*, *Mn*, *Ru*, *Ga*, *V*, *Ti* auch zu erwarten. Das BF_3 wird wegen des kleinen Radius des Borions eine eigene Struktur besitzen, welche wir auch zu untersuchen hoffen.

Zusammenfassung.

AlF_3 kristallisiert im rhomboedrischen Systeme. Der Elementarkörper wurde aus Pulverdiagrammen bestimmt zu:

Hexagonaler Elementarkörper:

$$a = 4{,}914\ \text{Å} \pm 0{,}005,\quad c = 12{,}46\ \text{Å} \pm 0{,}01;\ \frac{c}{a} = 2{,}534.\ Z \sim 6,$$

Rhomboedrischer Elementarkörper:

$$a = 5{,}029\ \text{Å} \pm 0{,}005,\quad \alpha = 58°31';\ V = 86{,}86\ \text{Å}^3.\ Z = 1{,}956 \sim 2.\ d_{\text{ber.}} = 3{,}19.$$

Auf Grund von Laue-, Dreh- und Pulverdiagrammen werden die verschiedenen Strukturmöglichkeiten diskutiert. Als Raumgruppe ergibt sich D_3^7 mit folgender Atomanordnung:

Al:	uuu, $\bar{u}\bar{u}\bar{u}$	mit $u = 0{,}237 \pm 0{,}002$,
F:	$u\bar{u}0$, $\bar{u}0u$, $0u\bar{u}$	mit $u = 0{,}430 \pm 0{,}003$,
	$u\bar{u}\frac{1}{2}$, $\bar{u}\frac{1}{2}u$, $\frac{1}{2}u\bar{u}$	mit $u = 0{,}070 \pm 0{,}003$.

Mit diesen Parameterwerten wurde eine vollständige Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen (photometrierten) Intensitäten erhalten.

Die Struktur ist ein Koordinationsgitter. Sie besteht aus einer verzerrten dichtesten Packung der *F*-Atome. Die Hohlräume in der Struktur geben eine Erklärung der merkwürdigen Stabilität der Hydrate $AlF_3 \cdot H_2O$ und $AlF_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$.

Die kristallchemischen Zusammenhänge werden kurz erörtert.

Zum Schluß danke ich Dr. J. M. Bijvoet für die kritische Durchsicht des Manuskripts und Prof. Dr. A. Smits, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, für sein Interesse.

Amsterdam, Lab. für Allg. und Anorg. Chemie der Universität, November 1932.

Eingegangen, den 25. November 1932.

On the Structure of Methyl Urea.

By

Robert B. Corey and Ralph W. G. Wyckoff in New York.

(With 2 Figures.)

A study of the structure of methyl urea was originally undertaken because the simple chemical composition, approximately tetragonal symmetry and small unit cell of this crystal suggested a close resemblance to urea. Though this has not proved to be the case, the information that has been obtained throws valuable light upon some of the problems involved in present day attempts to establish the atomic positions in organic crystals.

A previous determination[1]) has been made of the size of the unit cell and the corresponding space group. These cell dimensions were wrongly stated but the chosen space group, V^4, was correct[2]).

The data for the present study are provided by series of Laue and spectral (oscillation and complete rotation) photographs about the three crystallographic axes and by powder and single crystal spectrometric measurements of the intensities of $(hk0)$ and $(0kl)$ planes. As in a previous spectrometric investigation of urea[3]) the single crystal reflections have been approximately corrected for extinction with the help of powder intensities.

Monomethyl urea, CH_3NHNH_2CO, has hemihedral orthorhombic symmetry. The spectra and all the Laue data are satisfied by a pseudo-tetragonal unit with the dimensions $a_0 = 6.89$ Å, $b_0 = 6.96$ Å, $c_0 = 8.45$ Å. Taking the density[4]) as $\varrho = 1.204$, calculation shows that such a cell contains four molecules ($m = 3.99$). Typical reflections on oscillation photographs made with $Ni\,K$ radiation are listed in Table I. Powder spectrometric data of some of the simplest $Ni\,K$-α reflections are con-

1) H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1820. 1924.

2) Note added in proof: The autors are indebted to Dr. C. Hermann for bringing to their attention the Dissertation of K. Meisel (Hannover, 1925) in which are given cell dimensions practically identical with those given in the present paper.

3) R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 81, 102. 1932.

4) Mez, Z. Krist. 35, 242. 1902.

Table I.

Some Reflections Observed on Oscillation Photographs of Methyl Urea (*CuK* Radiation).

Crystallographic Indices	Estimated Intensity	Crystallographic Indices	Estimated Intensity
	Oscillation about *a*-axis		
002	s	102	m
004	s	112, 120	s
012	vs	212	s
023, 031	f	202	m
014	m —	211	s
101	m	213	m
020	s	103, 121	m
023	m —	132, 114	f
021	f	211	m +
032	f —	222	f +
110	s	—	—
	Oscillation about *b*-axis		
002	m	012	vs
104	m	112	m
102	f	122	f +
011	s	—	—
200	m	210	m
400	m	310	m
202	m —	211	f
110	s	212	m
	Oscillation about *c*-axis		
200	s —	201	ff
310	ff	311	s
410	m	312	s
420	f	313	f
520	s —	213	m
101	s	—	—
110	s	111	m +
230, 320	f	212, 122	s —
240, 420	f	312, 132	m
340, 430	ff	232, 322	m —
520, 250	m	332	f

tained in Figure 1 and Table II. All the $(hk0)$ and $(0kl)$ reflections of the Cu K-α line having $2\vartheta <$ ca $100°$ are recorded in Tables III and IV together with the intensities obtained by correcting these observations for extinction using the data of Table II.

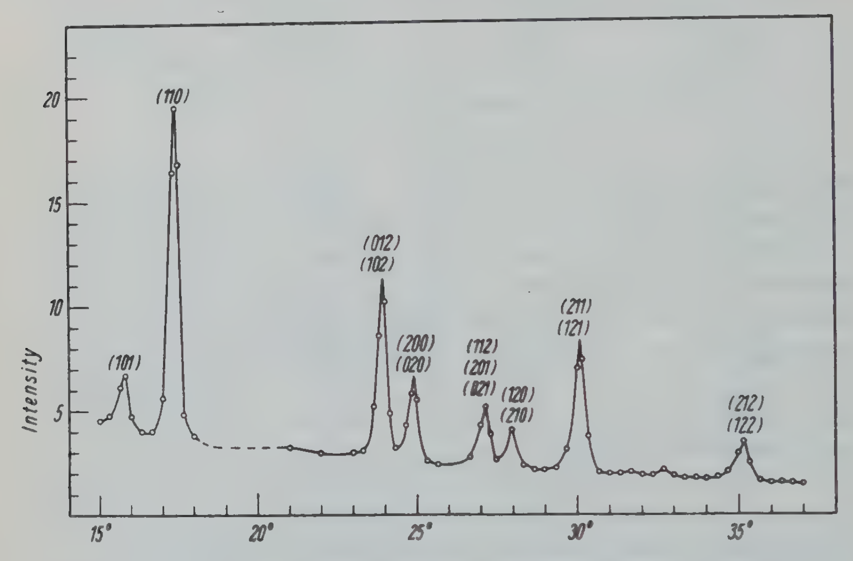


Fig. 1. Powder intensities from methyl urea.

Table II.
Powder Spectrometric Data on Methyl Urea.

Indices	Intensity	Relative F'^2
110	100	.319
200 } 020 }	44.5	.291
120 } 210 }	12.3	.104

The integrated $(hk0)$ reflections were measured by the usual methods using as specimen a thin needle-shaped crystal elongated along the c-axis. Prismatic crystals properly oriented on a goniometer and reduced to cylinders[1]) gave the $(0kl)$ reflections. Absolute intensities and F-values were not determined. The relative F's used in the tables of this paper have been put upon a scale which facilitates ready comparison with those

1) L. Chrobak, Bl. Acad. polonaise Sci. Lettres **1929 A**, 497.

calculated from the correct XY distribution. Probably, therefore, they do not differ greatly from the true absolute F's.

The probable space group is readily deduced from the photographic reflections. The presence of odd order reflections with all combinations of odd and even indices shows that the fundamental lattice is Γ_0. All space groups built on this lattice, except V_h^1, C_{2v}^1, V^1, V^2, V^3 and V^4, are excluded by the existence of (110), (011) and (101) and of odd orders of those reflections $(0kl)$, $(hk0)$ and $(h0l)$ having odd index sums. The absence of odd orders of (100), (001) and (010) points strongly to V^4 from among these remaining possibilities. The obvious hemihedry of the crystals themselves is in harmony with this selection.

In order to place four molecules of CH_3NHNH_2CO within the unit prism of a structure built upon V^4, all atoms will be in different sets of the general positions

$$xyz;\ x+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}-y,\ \bar{z};\ \bar{x},\ y+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ z+\tfrac{1}{2}$$

(referred to the conventional space group axes $X = b$, $Y = a$, $Z = c$).

From the pseudotetragonal character of methyl urea and the general size of its unit, it seemed possible that the molecular arrangement might be a relatively simple distortion of the tetragonal grouping of urea. A search accordingly was first made for a urea-like structure which

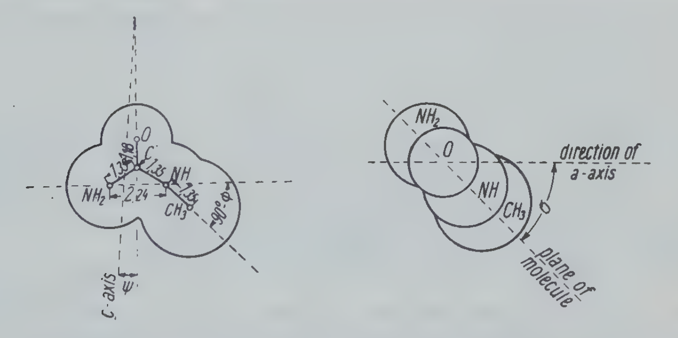


Fig. 2. Projections of the supposed methyl urea molecule onto a vertical and a horizontal plane.

would show the expected interatomic distances and would account for the observed intensities of reflections from prism faces. The molecule first assumed had the shape and dimensions of that of urea with the CH_3 radical lying in the same plane as the rest of the molecule (Figure 2) at a distance of ca 1.35 Å from a nitrogen atom. This arrangement was placed so that a line joining the centers of the nitrogen atoms was

parallel to the plane XY and made an angle of about $\theta = 45°$ with these axes. Molecular positions for different angles θ were tried in this region and the methyl group was variously placed with relation to its NH neighbor.

Distances between the atoms of different molecules were calculated in an attempt to find an arrangement giving good »packing« and satisfactory intensities of the (200) and (020) reflections. No such structure was found. All possibilities were covered, without success, by the following procedure. Assuming contacts between molecules at $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ and $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$ values of z were calculated for all possible values of y. Corresponding values of x were then obtained by assuming that atomic contacts occurred between the molecules at xyz and $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$. The structure factors calculated for (200), (020), (400), (040), (210), (120), (320) and (230) from the groupings thus selected could not be reconciled with observation.

The next set of structures to be considered differed from the foregoing in having the NH-NH_2 line of their molecules inclined at an angle, ψ, to the XY plane. Considering the entire range of such groupings several were found which did not disagree completely with the a, b and c-face reflections. By excluding all arrangements giving atomic separations that were more than 0.5 Å smaller than those found in similar crystals, ψ was limited to 10°—6°, θ to 40°—45° and CH_3 groups to regions defined by the parameters either (1) $x = 0.30$—0.60, $y =$ ca 0.10 or (2) $x =$ ca 0.05, $y =$ ca 0.40.

For possibility (1), (220) and (310) can have their observed slight intensities only if $x =$ ca 0.56 and $y =$ ca 0.05. Nevertheless no agreement could be found between the observed and calculated intensities of (410), (140) and (250) within the regions $0.62 > x < 0.42$, $0.08 > y < 0.02$. All positions in region (2) were similarly eliminated.

Since the correct structure is thus not a simple distortion of that of urea, a different procedure was adopted. As the data of Table III show, a few ($hk0$) reflections are very intense. They approach so near the maximum value they would have if all the atoms were contributing together in phase that they can be used to fix the regions within which the methyl urea atoms must lie. This has been done by plotting the structure factors for individual atoms using different values of x and y. For these calculations it is convenient to eliminate sine terms by translating the origin to a point $\frac{1}{4}$ along the X axis. Referred to this new origin the coordinates of equivalent points become

$$x'yz;\ x' + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} - y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2} - x', y + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} - z;\ \bar{x}', \bar{y}, z + \tfrac{1}{2}.$$

Table III.
Intensities and Structure Factors of ($hk0$) Reflections.

Indices (Space Group)	Intensities		Relative Structure Factors F'	Indices (Space Group)	Intensities		Relative Structure Factors F'
	Observed	Corrected			Observed	Corrected	
110	2011	5641	60.6	340	77	79	16.0
200	1724	3846	60.5	510	25	25	9.1
020	210	225	14.7	150	0	0	0
210	784	1047	33.7	520	39	39	11.7
120	87	89	9.9	250	180	191	26.1
220	0	0	0	440	6	6	4.7
310	0	0	0	530	2	2	2.8
130	29	29	7.0	350	12	12	6.8
320	21	21	6.5	600	29	29	10.7
230	61	62	11.2	060	27	27	10.3
400	200	214	22.3	610	6	6	4.9
040	225	242	23.8	160	11	11	6.6
410	153	161	19.8	620	0	0	0
140	86	88	14.7	540	0	0	0
330	34	34	9.3	450	50	51	14.3
420	12	12	5.7	260	19	19	8.7
240	36	36	10.0	630	3	3	3.4
430	4	4	3.6	360	19	19	8.6

The great intensity of (250) requires that the heavier atoms, 0 and N, shall be near maxima $x' = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}$, etc., $y = 0.05, 0.15, 0.25$, etc. and so distributed that their contributions to the reflection shall have the same sign. Only if x' is near $\frac{3}{8}$ or $\frac{5}{8}$ and y near 0 or $\frac{1}{2}$ can (110) have the requisite strength. Assuming that, as in urea itself, the oxygen and two nitrogen atoms of a molecule are at corners of a triangle about 2.25 Å on a side, there are only six distintive arrangements with XY projections falling close to these maxima. The approximate atomic coordinates of these groupings are

$$\begin{array}{l} \\ R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \quad \mathrm{I}\left\{\begin{array}{ll} x' & y \\ 0.37 & -0.05 \\ .62 & .05 \\ .62 & .25 \end{array}\right. \quad \mathrm{II}\left\{\begin{array}{ll} x' & y \\ 0.37 & -0.05 \\ .37 & .15 \\ .62 & .25 \end{array}\right. \quad \mathrm{III}\left\{\begin{array}{ll} x' & y \\ 0.37 & -0.05 \\ .62 & .05 \\ .37 & .15 \end{array}\right. \quad \mathrm{IV}\left\{\begin{array}{ll} x' & y \\ 0.62 & 0.05 \\ .37 & .15 \\ .62 & .25 \end{array}\right.$$

Possibilities V and VI with two atoms having about the same x' and y parameters are

$$\mathrm{V}\left\{\begin{array}{ll} x' & y \\ 0.37 & -0.05 \\ .62 & .05 \end{array}\right. \qquad \mathrm{VI}\left\{\begin{array}{ll} x' & y \\ 0.62 & 0.05 \\ 37 & .15 \end{array}\right.$$

It is easy to discard most of these structures by reference to the $(hk0)$ reflections. In eliminating them the scattering powers of O and N are sufficiently alike so that it is unnecessary to identify them specifically with atoms R_1, R_2 and R_3 except when the agreement is good enough to warrant introduction of CH_3 into the treatment.

Table IV.

Intensities and Structure Factors of $(0kl$, Crystallographic) Reflections.

Indices (Space Group)	Intensities		Relative Structure Factors F'	Indices (Space Group)	Intensities		Relative Structure Factors F'
	Observed	Corrected			Observed	Corrected	
101	572	897	24.5	006	2	2	2.7
002	509	740	25.4	106	84	82	17.5
102	20	18	4.3	501	3	2	2.8
200	1002	3351	60.5	305	4	3	3.3
201	150	154	13.5	404	2	2	2.8
202	41	40	7.7	502	16	15	7.7
103	96	94	12.0	206	0	0	0
301	190	202	19.7	503	0	0	0
203	155	160	17.5	405	10	9	6.2
004	372	468	30.6	306	0	0	0
302	191	204	20.7	107	4	3	3.6
104	156	162	18.6	504	6	5	5.2
204	1	1	1.6	600	36	33	12.2
303	45	43	10.4	601	0	0	0
400	200	[214]	23.9	207	10	[illegible]	6.4
401	0	0	0	602	0	0	0
105	0	0	0	406	0	0	0
402	63	61	13.5	505	10	9	6.4
304	31	30	9.7	603	28	27	11.2
205	73	71	15.0	008	11	10	6.7
403	19	[illegible]	7.6				

Region I is impossible because F' (120) can be reduced to a proper value only by atomic shifts which would make (250) too weak and would increase the already too intense (130). In Region II F' (210) cannot be positive because $x' = 0.62$, $y = 0.25$ is strongly negative. It can be negative only through shifts giving high (130). Reflections (410) and (200) cannot be satisfied together. Region III yields even worse results. All arrangements which explain (040) make (020) too great. Reflection (210) cannot be sufficiently intense and structures which give suitable (200)

and (400) intensities yield a weak (410). Throughout Region IV (210) cannot be made strong and the general agreement is very poor. Region V is thoroughly incompatible with what is known of interatomic distances.

Table V.

Parameters of the Three Structures Referred to in Table VI.

	Structure A		Structure B		Structure C	
	x'	y	x'	y	x'	y
Oxygen	0.62	0.04	0.60	0.04	0.60	0.04
Carbon	.48	.12	.48	.12	.48	.14
NH_2	.45	.14	.45	.14	.44	.14
NH	.37	.18	.39	.18	.39	.18
CH_3	.40	.33	.42	.35	.41	.33

Good agreement with experiment is to be found in Region VI. The results calculated from three slightly different structures (Table V) lying in this region are listed in Table VI. A selection cannot now be made among these possibilities nor can the atomic parameters be fixed with greater accuracy. Additional structure types agreeing equally well with the $(hk0)$ reflections can of course be obtained by interchanging O, NH and NH_2 radicals and by attaching the CH_3 groups to the nitrogen atom not chosen for the arrangements of Table V. None of these explains better the $(hk0)$ reflections and none gives entirely satisfactory results when possible values of z are considered.

A brief attempt was made to assign z parameters and thus complete the structure of methyl urea. By following a procedure similar to that just outlined one can arrive at a possible region, VI b, defined by the following parameters:

VI b N: $x = 0.19$, $z' = \text{ca } 0.62$; $x = 0.14$, $z' = \text{ca } 0.32$

C: $x = 0.23$, $z' = \text{ca } 0.46$; O: $x = 0.35$, $z' = \text{ca } 0.32$

CH_3: (a) $x = 0.16$, $z' = \text{ca } 0.27$; or (b) $z' = \text{ca } 0.62$.

As the data of Table VII indicate, this arrangement accounts well for all the simple reflections. It gives reasonable appearing molecules and except that the $C — O$ distance within the molecule is too great and the $O — N$ distances between molecules are too small, its interatomic separations are those to be expected from results with other organic crystals. Nevertheless it fails to explain the more complicated reflections (Table VIII) and there does not seem to be any simple and obvious modification which will do so. This structure cannot therefore be accepted as correct.

Table VI.

A Comparison between Observed F''s ($hk0$) and Those Calculated from the Structures of Table V.

Indices (Space Group)	Structure Factors F'			
	Observed	Calculated		
		A	B	C
110	60.6	—56.8	—58.3	—58.1
200	60.5	42.7	60.5	56.4
020	14.7	— 8.1	— 4.9	—11.5
210	33.7	46.1	44.1	43.0
120	9.9	—12.0	—11.6	—13.4
220	0	— 2.3	— 0.9	— 3.8
310	0	3.9	— 3.1	— 1.3
130	7.0	14.9	15.0	16.8
320	6.5	— 9.3	— 9.3	—11.6
230	11.2	—10.5	— 7.2	— 9.7
330	9.3	9.8	7.3	9.4
400	22.3	—23.7	—17.3	—22.0
040	23.8	—16.4	—19.1	—16.2
410	19.8	13.1	18.5	18.8
140	14.7	14.8	14.2	13.5
420	5.7	— 2.3	— 2.5	— 2.0
240	10.0	—14.1	—14.7	— 6.0
430	3.6	5.1	2.0	— 0.1
340	16.0	11.2	16.4	16.0
440	4.7	— 7.7	— 6.8	— 5.3
510	9.1	5.7	9.1	11.3
150	0	1.4	— 1.7	— 1.8
520	11.7	— 8.2	— 5.9	— 6.8
250	26.1	—22.3	—22.1	—22.7
530	2.8	7.0	5.0	4.7
350	6.8	9.0	7.4	5.0
540	0	— 6.0	— 1.1	0
450	14.3	— 7.9	—14.0	—13.9
600	10.7	— 2.5	—12.5	—14.4
060	10.3	12.0	11.3	14.6
610	4.9	0.7	3.0	1.2
160	6.6	5.2	3.4	4.9
620	0	0.1	— 1.4	— 2.5
260	8.7	2.5	4.3	6.3
630	3.4	9.3	7.4	6.4
360	8.6	8.0	6.4	8.8

Table VII.

A Comparison between the Simplest Observed F''s $(h0l)$ and Those Calculated from the Structure VI b.

Indices (Space Group)	Structure Factors F'	
	Observed	Calculated
110	24.5	21.1
200	60.5	56.4
002	25.4	22.7
201	13.5	10.4
102	4.3	1.6
202	7.7	3.4
301	19.7	21.7
103	12.0	9.7
302	20.7	12.6
203	17.5	14.3
303	10.4	7.3
400	23.9	22.0
004	30.6	28.6

Table VIII.

A Comparison between the More Complicated Observed F''s $(h0l)$ and Those Calculated from the Structure VI b.

Indices (Space Group)	Structure Factors F'	
	Observed	Calculated
401	0	15.3
104	18.6	22.9
402	13.5	18.7
204	1.6	13.6
403	7.6	8.3
304	9.7	13.6
404	2.8	7.7
501	2.8	8.8
105	0	6.8
502	7.7	5.4
205	15.0	10.0
503	0	1.3
305	3.3	8.3
504	5.2	16.7
405	6.2	9.2
505	6.4	5.6

Our present knowledge of atomic scattering powers in organic crystals scarcely warrants the considerable expenditure of effort that a more thorough survey would entail. Meanwhile when evaluating structures of organic crystals based on limited data it is important to remember that it has not been hard to find an arrangement for methyl urea which though incorrect can explain quantitatively its simple reflections.

Summary.

Spectral and Laue photographs and spectrometer measurements give methyl urea, CH_3NHNH_2CO, a four molecule orthorhombic unit with the dimensions $a_0 = 6.89$ Å, $b_0 = 6.96$ Å, $c_0 = 8.45$ Å. Atoms are in general positions of the space group V^4. Values of x and y have been found which explain quantitatively all the $(hk0)$ reflections. Though a structure was found which fitted well the simple $(0kl)$ intensities, it probably is not the correct one.

Received December, 8th, 1932.

(Contribution from the Fertilizer and Fixed Nitrogen Investigations Unit of the Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Department of Agriculture.)

The Refractive Indices of Ammonium Nitrate.

By
Sterling B. Hendricks, W. Edwards Deming and Merrill E. Jefferson
in Washington.

(With 6 figures.)

During the course of an investigation on the structures of the various crystalline forms of ammonium nitrate it became increasingly apparent that a study of their optical properties would give significant results. We have accordingly determined, and here present, the indices of refraction of the five low pressure modifications of the compound. The measurements are interpreted after the manner of W. L. Bragg's[1]) treatment of calcite and aragonite. Our calculations lead to some interesting relations between structures and optical properties.

Experimental Methods and Results.

The indices of refraction were determined with a polarizing microscope by the immersion method (4 mm. objective, $\times$ 385). A small stage heater equipped with a thermocouple in a position symmetrical with the sample was used for measurements above room temperature[2]). The same heater was successfully used at low temperatures by cooling the copper ballast with carbon dioxide snow. Observations on form (III) were made with *NaD* light in a room at $40 \pm 1°$. White light was used in all other instances since the temperature variation of $\pm 5°$ was the greatest source of error.

Care was exercised in choosing as the immersion mediums pure compounds or mixtures of compounds with not greatly different indices and with low vapor pressures at the working temperatures. The liquids were standardized at the various temperatures by comparison with glasses or

---

1) Pr. Roy. Soc. (A) **105**, 370. 1924; (A) **106**, 346. 1924.

2) We are indebted to Dr. F. C. Kracek of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institute of Washington, for the loan of the heater.

compounds whose refractive indices were known at 23°[1]). Our rather great experimental error made it unnecessary to correct the standards for changes in indices with temperature.

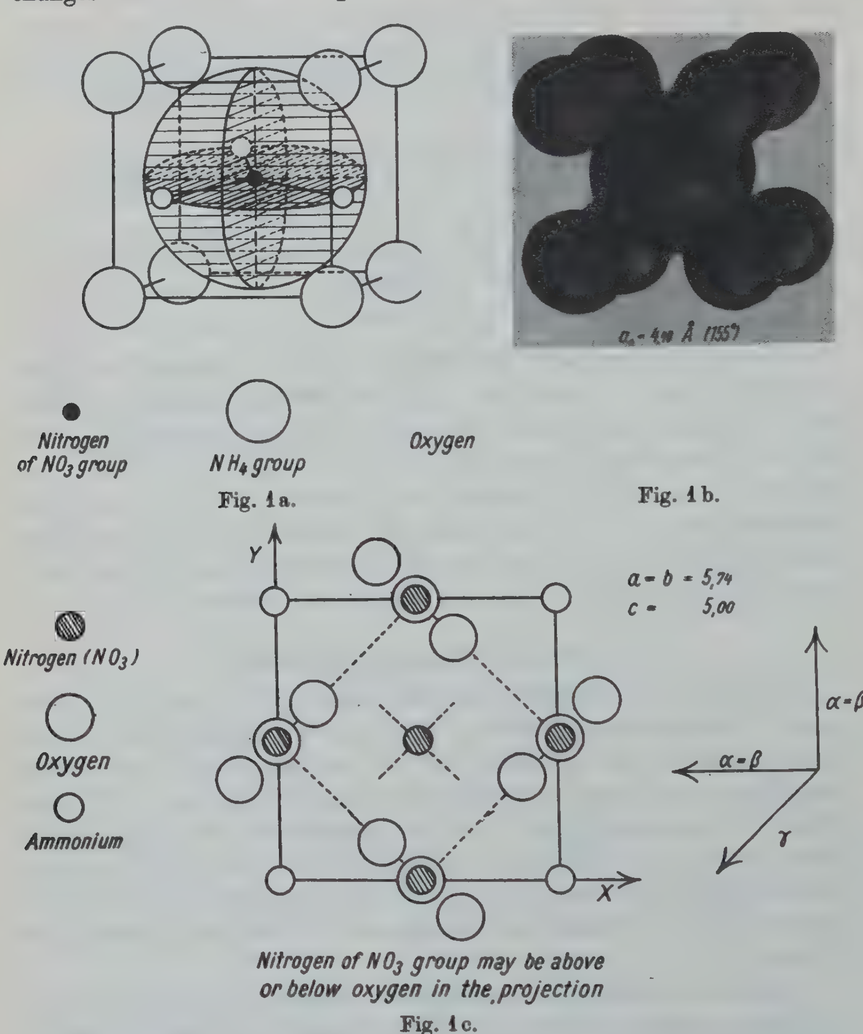


Fig. 1a. Fig. 1b.

Fig. 1c.

Fig. 1. The crystal structures and optic orientations of modifcations I—IV of ammonium nitrate.
Fig. 1a, 1b. Modification I. Fig. 1c. Modification II.

---

1) Dr. H. E. Merwin of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, very kindly supplied us with a series of glasses whose indices of refraction he had determined.

The index of refraction of the melt was determined by comparison with a glass, in this case fused quartz. Its density was obtained from the displacement of a glass sphere, the volume of which had been measured

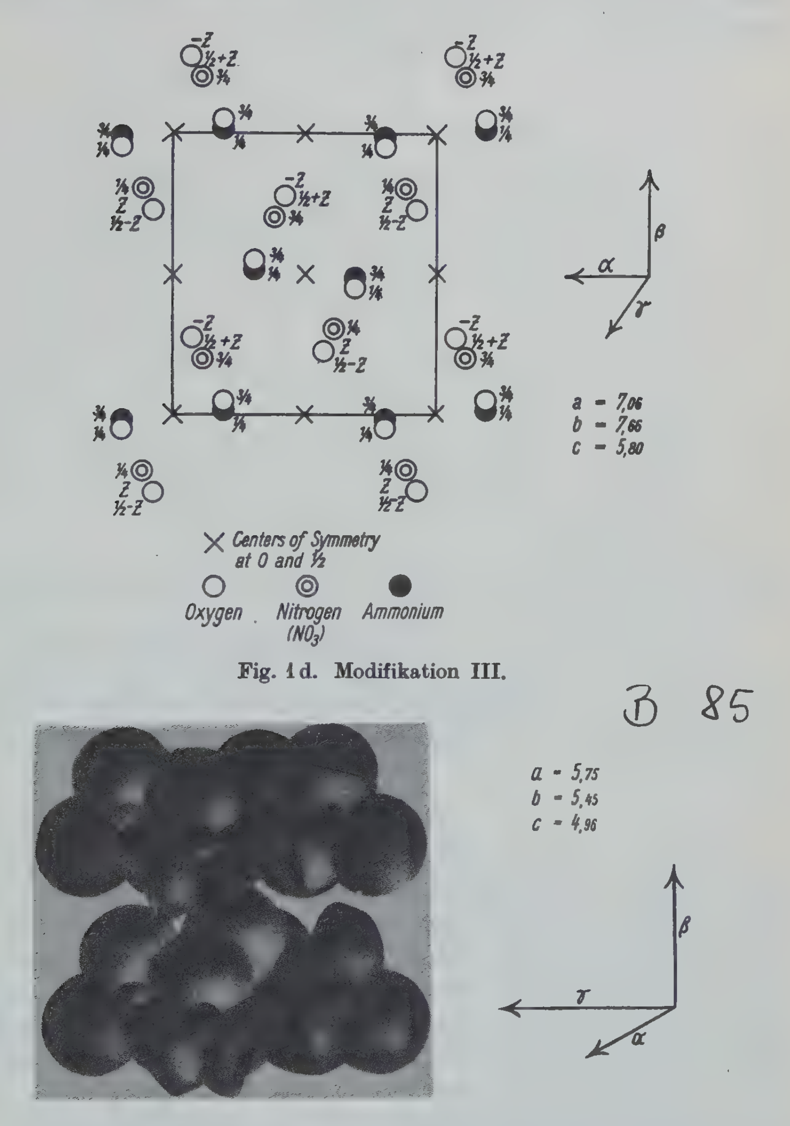


Fig. 1d. Modifikation III.

Fig. 1e. Modifikation IV.

Fig. 1. The crystal structures and optic orientations of modifactions I—IV of ammonium nitrate.

by the displacement of water at 25° and quinoline at 180°. The decomposition of the ammonium nitrate led to the unavoidable accumulation of some gas bubbles on the sphere. The densities of the various crystalline forms were obtained from the literature[1]).

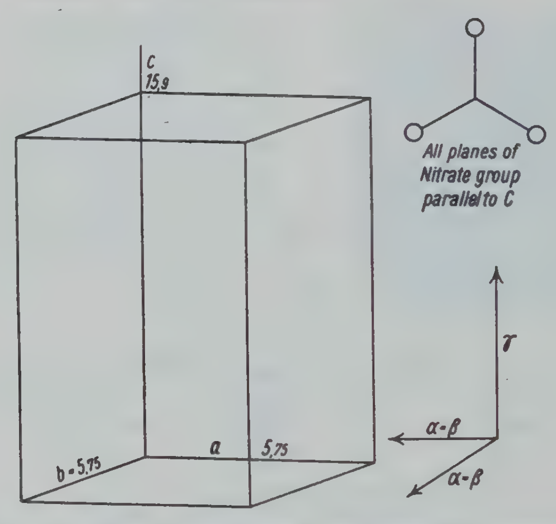


Fig. 1f. Unit cell and optic orientations of modification V of ammonium nitrate.

The crystal structures of four modifications have been described elsewhere[1]). They are partially illustrated in Fig. 1, together with the optic orientations. The index of refraction measurements are summarized in Tables I and II. The indicated errors are limiting ones, not probable errors.

Calculations.

A simple method for calculating the birefringence of a crystal has been used by W. L. Bragg[2]). This method was based on observations of Wasastjerna[3]) concerning "ionic refraction equivalents". Wasastjerna noted that the molecular refractivities of nitrates, sulphates, carbonates, etc. could be accounted for if the oxygen was present as O^{--}. Bragg assumed that the oxygen ions are isotropic, and demonstrated that the high birefringence of some nitrates and carbonates results from the interaction of the ions within a group, which consists of an O^{--} at each corner of an

1) See S. B. Hendricks, E. Posnjak, and F. C. Kracek, J. Am. chem. Soc. 54, 2766. 1932 for a summary of the rather extensive work on the specific volumes of NH_4NO_3.

2) Loc. cit. 3) Wasastjerna, Soc. Fenn. Comm. I, 38. 1923.

Table I.

Optical Properties of Ammonium Nitrate (*NaD*).

Form Symmetry	Melt	I Cubic	II Tetragonal	III Orthorhombic	V Hexagonal (?)
Stability Region	above 169.5°	125.2—169.5°	84.2—125.2°	32.3—84.2°	below —18°
Temp. of Observ.	175 ± 5°	130 ± 5°	93 ± 5°	40 ± 1°	—25 ± 5°
Density	1.42 ± .01	1.594	1.666	1.661	1.710 ± .005
α or ω	1.458 ± .005	1.530 ± .005	1.509 ± .005	1.463 ± .002	1.493 ± .007
Liquid		diphenyl methane *p*-toluidine	*p*-dibromobenzene *p*-diiodobenzene	Bromonaphthalene Bromobenzene	Quinoline Bromobenzene
Standard	fused quartz	glass	glass	Refractometer	glass
β or ω			1.509	1.543 ± .005	1.493
Liquid				Bromobenzene	
Standard				Refractometer	
γ or ε			1.585 ± 0.010	1.600 ± .002	1.623 ± .007
Liquid			diethyl aniline	Usoline	Toluene cyclohexane
Standard			leucite	Refractometer	KCl

Table II.

Refractive Indices of Ammonium Nitrate, form IV, at Room Temperature.

Merwin, Int. Crit. Tables, VII, p. 19.

$\varrho = 1.725$

λ	α	β	γ
405 *Hg*			1.6766
447 *He*	1.4194	1.634 +	1.6621
502 *He*	1.4163 +	1.623	1.6494
588 *He*	1.4130	1.611 +	1.6370
668 *He*	1.4110 +	1.605	1.6296

equilateral triangle. Approximate values for the refractive indices can be calculated ignoring the effect of one group upon another. The most elegant solution for the general problem of the propogation of a light wave through a crystal has been given by M. Born. Unfortunately this is extremely difficult to apply to complex structures and moreover requires an accurate knowledge of the dispersion.

If isotropy is to obtain in a medium containing anisotropic groups, these groups must either be random in position as in a melt or so arranged as to give equal resultant electric displacements in all directions. If a crystalline nitrate having fixed nitrate groups is to be isotropic the unit of structure must contain at least $4\,NO_3^-$ properly arranged — for instance with the symmetry of space group $P2_13 - T^4$. Rubidium nitrate affords an example of the nearly isotropic arrangement of highly anisotropic groups.

The observations that the unit of structure of ammonium nitrate I contains only 1 NO_3^- and that the crystals are isotropic requires this group to be either random in position or rotating with at least the symmetry of point group T. At the melting point the effect of the surrounding ions on a group is statistically the same in both the cubic modification and the melt save for change in density. Thus it is observed that the mole refractivities of the two forms are equal within the limits of experimental error. The values are 15.50 cc/mol for form I at 130° and 15.37 for the melt at 175°.

The optical properties of forms II—V will now be considered. We shall first give a resume of Bragg's procedure for computing the effect of oxygen ions on each other in the same group, and then use these equations to calculate the electric displacement due to two groups whose

planes are not parallel. The effect of ammonium ions on each other and on oxygen ions is neglected, as is the interaction of separate nitrate groups.

It is assumed that when an ion is in a field E', it is polarized to an extent proportional to the field. For calculating the effect of this polarization, the ion can be considered as forming a dipole, whose moment is $s\,e$ where s, the separation of charges $+e$ and $-e$, is related to E' by

$$s = E' \lambda e.$$

For any given wave length, λ is a constant characteristic of the ion.

E', the field acting on the dipole, consists of two parts. The first part is of magnitude $E + P/3$ in Heaviside units, and it arises from the impressed field E and the polarization P. The second is the effect of neighboring ions, and this falls off so rapidly with distance that a good approximation can be obtained in the case of a nitrate by considering only the effect from oxygen ions within a NO_3^- group.

An expression can accordingly be written for the field acting on any of the three ions of Fig. 2, when the impressed field is perpendicular to the plane. It will be

$$E' = (E + P/3) - 2\, s_1 e/4\,\pi r^3.$$

The last term is the field produced by the other two ions. It follows that

$$s_1/\lambda = E' e = (E + P/3)e - 2(s_1/\lambda)\,(\lambda e^2/4\,\pi r^3)$$
$$= C_1(E + P/3)e,$$

where

$$C_1 = 1/[1 + 2(N e^2 \lambda/3)\,(3/4\,\pi r^3 N)]$$
$$= 1/[1 + 2R(3/4\,\pi r^3 N)].$$

N is Avogadro's number, and $R \equiv Ne^2\lambda/3$ is the mole refractivity of O^{--} for the particular wave length considered. C_1 approaches unity as r increases. P is always the polarization in the direction of E. For E perpendicular to the plane the contribution to the polarization from the three ions is

$$3\, s_1 e = 3 C_1(E + P/3)\, e^2 \lambda.$$

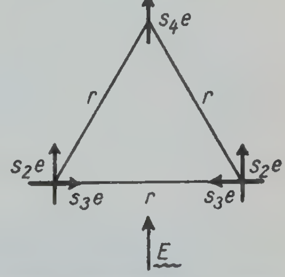


Fig. 2. Interaction of dipoles within the same NO_3- group

Now consider what happens when E is parallel to the plane. Dipoles will be set up and their components will be as shown (Fig. 2). The x component of the field at a point (x, y, z) produced by a dipole at the origin with components m_x, m_y, m_z is

$$E = \frac{m_x}{4\pi}\,\frac{3\,x^2 - r^2}{r^5} + \frac{m_y}{4\pi}\,\frac{3\,x\,y}{r^5} + \frac{m_z}{4\pi}\,\frac{3\,x\,z}{r^5}.$$

By using this equation to write down the field at successive corners of the triangle, arising from the dipoles at the other corners, it can be shown that the dipoles in the figure are in equilibrium with each other and with the impressed field, when

$$s_1/\lambda = (E + P/3)e + (1/4\,\pi r^3)\,(2.50\, s_2/\lambda + 2.60\, s_3/\lambda)\, e^2\lambda$$
$$s_2/\lambda = (E + P/3)e - (1/4\,\pi r^3)\,(s_2/\lambda - 1.25\, s_1/\lambda)\, e^2\lambda$$
$$s_3/\lambda = (1/4\,\pi r^3)\,(-2 s_3/\lambda + 1.30\, s_1/\lambda)\, e^2\lambda.$$

The solution of these equations is

$$s_1/\lambda = (E + P/3)e\,(7u^2 + 5.50u + 1)/D$$
$$s_2/\lambda = (E + P/3)e\,(-0.88u^2 + 3.25u + 1)/D$$
$$s_3/\lambda = (E + P/3)e\,(4.55u^2 + 1.30u)/D$$

in which

$$u = e^2\lambda/4\,\pi r^3$$

and

$$D = -9.63u^3 - 4.50u^2 + 3u + 1.$$

It is convenient to define

$$C_2 \equiv \frac{(7u^2 + 5.50u + 1) + 2(-0.88u^2 + 3.25u + 1)}{3D}.$$

It will be found that the contribution to the polarization is independent of the direction of E as long as E is parallel to the plane, and the contribution to the polarization from the three ions is

$$2s_2e + s_1e = 3C_2(E + P/3)\, e^2\lambda.$$



Fig. 3. Composition of refractivities of two NO_3-groups of different orientation.

We shall now extend this method to the calculation of the refractive indices of a crystal of ammonium nitrate in which half the nitrate groups are parallel to one plane and half parallel to another plane, the angle between these planes being 2θ. Interaction between groups will be neglected. We first place E perpendicular to the paper (note Fig. 3); E is then parallel to both planes. Each nitrate group then contributes

$$3C_2(E + P/3)e^2\lambda$$

to the polarization. Each ammonium group contributes

$$(E + P/3)e^2\lambda'.$$

If V is the mole volume, and N is Avogadro's number, N/V is the number of NH_4NO_3 per cc. The polarization (electric moment per unit volume) is therefore

$$P = (E + P/3)(3C_2 e^2\lambda + e^2\lambda')N/V + (E + P/3)(3C_2 R + R')\,3/V$$

where $R' \equiv Ne^2\lambda'/3$ is the mole refractivity of NH_4^+. Hence

$$\gamma^2 - 1 = P/E = \frac{(3C_2R + R')\,3/V}{1 - \frac{1}{3}(3C_2R + R')\,3/V}$$

where γ, and later α, and β, are the indices of refraction in the direction of the field.

We next consider E as perpendicular to the bisector of the two planes. Its components parallel and perpendicular to the planes will be

$$E_{\parallel} = E\sin\theta,\ E_{\perp} = E\cos\theta.$$

The polarization from each group resolved in the direction of E, arising from $E_{\parallel}$ and $E_{\perp}$ is

$$P = (E + P/3)(3C_2\sin^2\theta e^2\lambda + 3C_1\cos^2\theta e^2\lambda + e^2\lambda')\,N/V;$$

whence

$$\alpha^2 - 1 = P/E = \frac{[3(C_1\cos^2\theta + C_2\sin^2\theta)R + R']\,3/V}{1 - \frac{1}{3}[3(C_1\cos^2\theta + C_2\sin^2\theta)R + R']\,3/V}.$$

When E is in the plane of the paper and perpendicular to the direction indicated in Fig. 3,

$$E_{\parallel} = E\cos\theta,\ E_{\perp} = E\sin\theta,$$

from which it follows that

$$\beta^2 - 1 = P/E = \frac{[3(C_1\sin^2\theta + C_2\cos^2\theta)R + R']\,3/V}{1 - \frac{1}{3}[3(C_1\sin^2\theta + C_2\cos^2\theta)R + R']\,3/V}.$$

The three indices of refraction of the crystal are functions of r, R, R', θ, and V. We use $R = 3.30$ cc/mol for sodium D light, as given by Bragg, $R' = 4.13$ cc/mol, which is the value obtained from ammonium chloride assuming Wasastjerna's value 8.45 for Cl^-; r and θ remain to be determined.

Combination of the expressions for $(\alpha^2 - 1)$, $(\beta^2 - 1)$, and $(\gamma^2 - 1)$ gives

$$\left[\frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2} + \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} + \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 2}\right] V/3 = R' + 2C_2R + C_1R.$$

This is independent of θ. Since α, β, and γ do not differ much, $\alpha + \beta + \gamma$ will be nearly independent of θ. This fact permits the immediate calculation of r. Fig. 4 is a graph of $(\alpha + \beta + \gamma)/3$ for form III, plotted as a function of r. For this form of ammonium nitrate, $\varrho = 1.661$ cc./g. and

$V = 80/1.661$ mol/cc. $= 48.164$ mol/cc., $\alpha = 1.463$, $\gamma = 1.661$, $\beta = 1.600$, and $(\alpha + \beta + \gamma)/3 = 1.535$. The abscissa corresponding to the ordinate 1.535 is 2.02 Å. Thus r is determined.

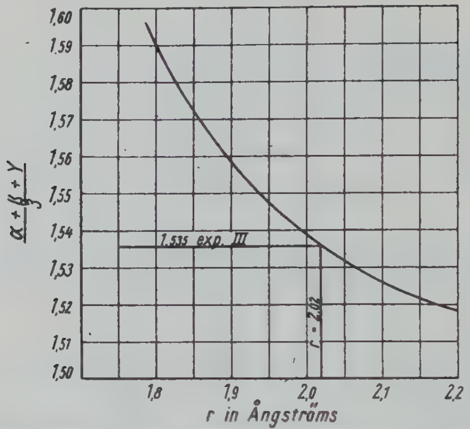


Fig. 4. The mean refractive index plotted as a function of the separation of the oxygen atoms for $\varrho = 1.661$. The observed mean index for form III is 1.535 and this corresponds to $r = 2.02$ Å.

α and β, calculated as functions of θ, are plotted in Fig. 5 (γ is not a function of θ). The experimental values for α and β are shown by hori-

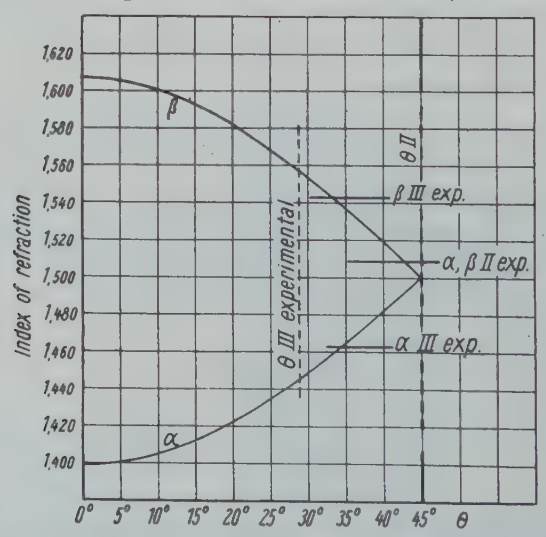


Fig. 5. Determination of the angle, 2θ, between planes of NO_3-groups. α and β calculated as functions of θ, using $r = 2.02$, $\varrho = 1.661$ g./cc. 2θ for form III is here found to be about 66°.

zontal lines, and these correspond to $\theta = 34.3°$ and $32.7°$, respectively. These, of course, should be equal and agree with the experimental value, which is roughly 28°.

The tetragonal modification II has so nearly the same density as III that it is not feasible to show separate curves for it on the same figures. The mean of the indices for II is 1.534, which, to within the experimental error, gives the same r as III. From Fig. 5 for $\theta = 45°$, $\alpha = \beta = 1.500$. This, corrected for density by the formula

$$d\mu = \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)}{\mu} \frac{d\varrho}{6\varrho},$$

is 1.502 which is to be compared with the observed value 1.509.

Modifications IV and V with $\varrho = 1.725$ and 1.710 g./cc. also lead to approximately the same value of r. In IV, the angle between the planes is 0°. α und β read from Fig. 5 for $\theta = 0°$ are 1.399 and 1.607 — at this angle $\beta = \gamma$. These values corrected for change in density from 1.661 to 1.725 give $\alpha = 1.416$, $\beta = \gamma = 1.636$. The experimental values are (Table II) $\alpha = 1.413$, $\beta = 1.611$, and $\gamma = 1.637$.

The directions of maximum polarizations (note Fig. 1), for modifications II, III, and IV will be parallel to the planes of the nitrate groups. We thus should expect γ II, γ III, β IV, and γ IV to be nearly equal when corrected for density. The values are

	density	calc.	obs.
γ II	1.666 g./cc.	1.610	1.585
γ III	1.661	1.607	1.600
β IV	1.725	1.636	1.611
γ IV	1.725	1.636	1.637

In computing the polarization of a group of O^{--} ions and the resulting index of refraction of the crystal, the interaction with neighboring groups was neglected. A study of the structures of the different modifications shows that the greatest error in such an approximation is the neglect of the interaction with those neighbors that lie in the same plane with the group of O^{--} ions. This error, however, is of such a nature that it tends to nullify itself and justifies the conclusions that we have drawn from the calculations.

This fact can be demonstrated by considering the interaction of an O^{--} group with a nearby ammonium ion in the same plane and in line with two of the corners of the triangle. If E is parallel to the plane, as indicated

in figure 6, the polarization in the direction of E is increased by the proximity of the ammonium ion, but we get the same effect by neglecting this ion and decreasing r a trifle.

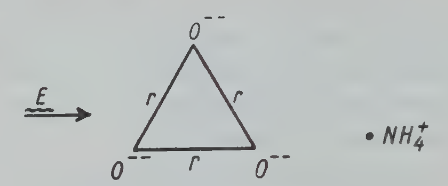


Fig. 6. Influence of a neighboring NH_4-ion on the refractivity of an NO_3-group.

If E has a direction perpendicular to that shown in Fig. 6 but still parallel to the plane, the polarization is decreased by the presence of the ammonium ion, but by a smaller amount than it was increased in the first case. The ammonium ion thus brings about the difference between β and γ, and accounts for the crystal being biaxial and not uniaxial. If r has been chosen so that when neglecting interaction with neighbors, agreement between the observed value of γ and the calculated value of γ (and β) has been obtained, there will of course be disagreement between the observed and calculated values of β, the former being the smaller.

Now let the electric vector be perpendicular to the plane. The polarization in the direction of E is here decreased by the proximity of the ammonium ion. This again is exactly the effect one gets by neglecting this ion and decreasing r.

Thus the r that has been calculated to fit the experimental average $(\alpha + \beta + \gamma)/3$ is probably a bit smaller than it would have been if the simplification of neglecting neighboring ions had not been introduced. This alteration in the value of r helps to place the individual calculated values of α and γ where they belong, and enhances confidence in the deductions that can be drawn from the calculations.

It is interesting to note that the value of r that gives agreement between the observed and calculated values of $(\alpha + \beta + \gamma)/3$ is 2.02 Å. Its value from the x-ray diffraction patterns is 2.2 Å, which is somewhat larger, as expected.

We set out to calculate α, β, and γ for IV taking the effect of the lattice into account in much the same manner as had Bragg. This was abandoned when it became apparent that the assumption of isotropic ions was hardly in accord with the physical nature of the ions. An inspec-

tion of a large space model of IV, however, clearly shows that it should be optically biaxial and that the orientation of β and γ should be as is observed.

The structure of modification V has not been determined. It is apparently uniaxial. Powder photographs indicate that the lattice is hexagonal and that the unit of structure contains 6 NH_4NO_3. Irrespective of the symmetry, however, the agreement of the observed value of $\gamma = 1.623$ with the value calculated as for the other modifications, 1.629 for $\varrho = 1.710$ leaves but little doubt that the planes of the nitrate group are parallel to the apparently hexagonal axis. If V is hexagonal with such an arrangement of nitrate groups, the calculated value of $\alpha = \beta$ should be equal to that of II corrected for density. This would be 1.517 for $\varrho = 1.710$, while the observed value is 1.493.

Summary.

The mole refractivities of liquid and cubic ammonium nitrate are the same to within the limits of experimental error. The nitrate groups are rotating in the cubic form.

W. L. Bragg's method for calculating indices of refraction has been applied in a modified form to the various modifications of ammonium nitrate. The angles between the planes of the nitrate groups in the tetragonal (II) and the orthorhombic (III) forms have been calculated from the indices of refraction and the optic orientations. The results agree with those independently obtained from x-ray diffraction data.

The mean of the refractive indices for each of the four birefringent forms of ammonium nitrate are approximately the same when reduced to the equal densities. The calculated values of the maximum indices of refraction for these forms agree with those obtained experimentally.

A knowledge of the indices of refraction for modification (V) indicates that the planes of the nitrate groups are parallel to the unique axis.

Received December, 12th, 1932.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Eine einfache Universalkamera für Röntgen-Kristallstrukturanalysen.

Von Erwin Sauter in Freiburg i. Br.

(Mit 2 Textfiguren.)

Vor kurzem wurde in dieser Zeitschrift ein Universalröntgenapparat für Strukturanalysen beschrieben[1]), der sich auf den Ausbau eines Weißenbergschen Röntgengoniometers gründet. Im folgenden soll über eine neue Universalkamera Mitteilung gemacht werden, die aus einem andern besonders einfachen Prinzip zur Röntgengoniometrierung abgeleitet ist. Dadurch bedingt ist eine besondere Einfachheit in der Konstruktion der Kamera, die trotzdem sehr vielseitig ist, so daß sie geeignet erscheint, dem Bedürfnis nach einem nicht teueren und doch modernen Instrument abzuhelfen. Durch die Vielseitigkeit wird, wie man erkennen kann, die Präzision in den verschiedenen Diagrammtypen nicht beeinflußt.

Die konstruktive Einfachheit des vorliegenden Röntgengoniometers ist in der Möglichkeit begründet, daß Kristall und Film kontinuierlich rotieren können. Der Film erhält dabei zweckmäßig die Form einer Fläche, die rotationssymmetrisch ist und nicht zu komplizierte Auswertungsverfahren für die Röntgendiagramme mit sich bringt. Am idealsten wäre, wenn es gelänge dem Film die Fläche einer genauen Halbkugel zu geben. Im folgenden wird der Film zur Goniometrierung als Ebene, als Kegel[2]) und als Zylinder verwendet. Die Fig. 1 stellt schematisch einen Querschnitt durch das Hauptteil der Kamera dar mit der aufgesetzten Platte für den ebenen Film. Fig. 2 gibt den Grundriß dazu mit eingezeichnetem Schichtlinienblendenausschnitt.

Das Prinzip zur Goniometrierung kann aus den Figuren leicht erkannt werden Die Schichtlinienblende läßt nämlich immer nur das einfache Spektrum von jeder Schichtlinie (z. B. die linke Seite des Äquatorspektrums oder die darüber liegende Seite der oberen 1. Schichtlinie oder beide gleichzeitig oder höhere Schichtlinien allein oder mit andern zusammen) auf den Film auftreffen, das durch Rotation in die Filmebene ausgebreitet wird. Kristall und Film werden durch einen gemeinsamen Antrieb (durch eine Schnur und Elektromotor) so bewegt, daß beide mit gleicher Geschwindigkeit rotieren. In den Goniometerdiagrammen dieser Art treten alle Reflexionen des gesamten Zonenverbandes der Drehachse (soweit sie den Film erreichen) einmal und nur einmal auf, so daß sie wie ein Lauediagramm die Symmetrie der Drehachse sofort aufzeigen. Da in den meisten Fällen die Goniometerdiagramme auf ebenen Film für die Strukturuntersuchung schon

---

1) H. Braekken, vgl. Z. Krist. 81, 309. 1932.

2) Der kegelförmige Film wurde von F. Regler zur Aufnahme von Pulver- und Drehkristalldiagrammen verwendet, und zwar mit der Kegelachse koaxial zur Primärstrahlrichtung (siehe Physikal. Z. 33, 435. 1932 und Z. Physik 74, 547. 1932).

genügen, kann man, wenn man den Schichtlinienausschnitt in dem Zylinder für Aufnahmen auf zylindrischen Film anbringt, zwei Filme auf einmal einlegen und in einer Belichtung ein gewöhnliches Drehdiagramm und das dazugehörige Röntgengoniometerdiagramm der Zonenachse herstellen. Der Zylinder wird, wie ersichtlich, einfach in eine ring-

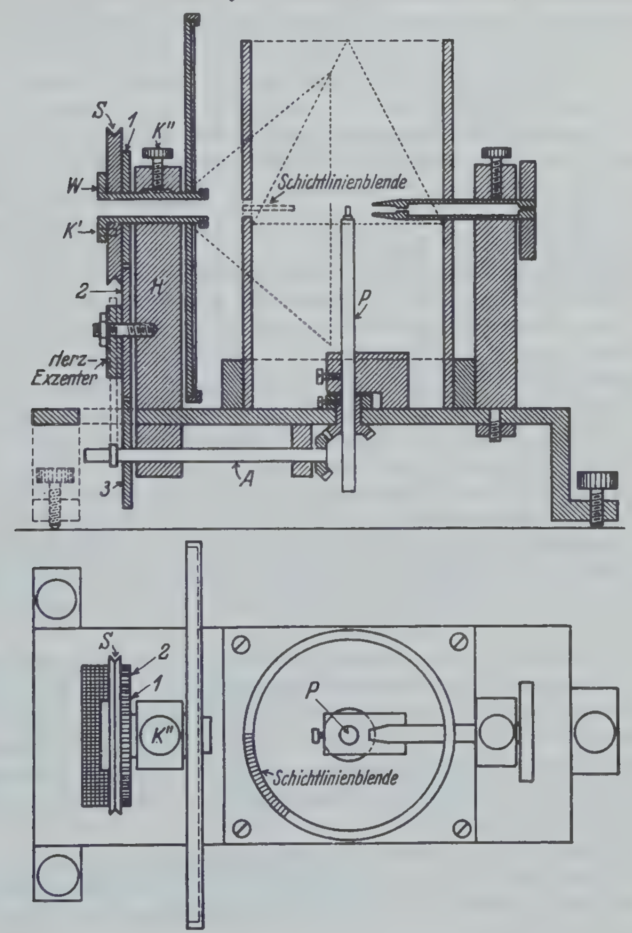


Fig. 1 und 2.

förmige Führung eingesetzt, die gleichzeitig mit der Bohrung für die Präparatachse auf der Drehbank angefertigt wird. Er wird ferner durch die Einführung der Blende in die richtige Position gebracht. An Stelle der ebenen Platte kann, wie aus den Figuren hervorgeht, auch der kegelförmige Film montiert werden, wodurch Röntgengoniometerdiagramme mit erweitertem Meßbereich erhalten werden können. (Dazu ist eine zweite kleinere Schichtlinienblende nötig.) Dadurch, daß die Strahlenblende an zwei Stellen (siehe Fig. 1) eingesetzt werden kann, so daß

die Vorwärts- und die Rückwärtsinterferenzen je nach Wunsch aufgenommen werden können, ist der Bereich der auffangbaren Interferenzen nochmals ums Doppelte erweitert.

Außerdem ist es möglich, den kegelförmigen Film in einer weiteren bisher nicht üblichen Stellung zu montieren, nämlich koaxial zur Präparatachse. Zu diesem Zweck wird der Konus mit dem Film so über die Präparatachse gestülpt (auf einen Führungszylinder genauer Höhe), daß für den Fall einer Drehkristallaufnahme der Äquator den äußeren Rand des kegelförmigen Films einnimmt. Auf diese Weise werden alle Schichtlinien aufgefangen, welche dann im planierten Film als konzentrische Kreisbogen erscheinen. Solche Diagramme haben ja den Vorteil, daß die höheren Schichtlinien bedeutend intensiver herauskommen, was z. B. von besonderem Wert bei der Untersuchung der kristallisierten hochmolekularen organischen Substanzen ist, bei denen sehr oft gewisse Schichtlinien besonders schwache Intensität besitzen[1]).

Der Antriebsmechanismus, der nun besprochen sei, erlaubt eine vielseitige Variation der Aufnahmetechnik. Im Prinzip sehr einfach, erfordert gerade dieser Teil der Kamera eine sehr sorgfältige Herstellung. Ebenso sorgfältig muß die Blendenführung jeweils angefertigt sein. Auf der Hauptlagersäule H läuft die Walze W, auf der das Schnurrad S, fest verbunden mit dem Zahnrad 1, angebracht ist. Die Kupplungsschraube K' erlaubt es, das Schnurrad (mit dem Zahnrad 1) fest mit der Walze zu koppeln. Die zweite Kupplungsschraube K'' macht es möglich (bei loser Schraube K'), die Walze W in Ruhe zu halten, so daß die darauf rotierende Schnurscheibe mit ihrem Zahnrad ungehindert antreiben kann. Zahnrad 1 wirkt auf das größere Zahnrad 2, das seinerseits das mit 1 gleich große Zahnrad 3 treibt. Am Ende der Achse A, angetrieben durch das Zahnrad 2, sitzen die zwei Kegelräder, die gleich groß sind und so die Präparatachse P mit derselben Geschwindigkeit rotieren lassen, wie es das Schnurrad (mit der Walze) und der Filmhalter tun.

Zur Vervollständigung ist weiter auf dem Zahnrad 2 ein Herzexzenter in der bekannten Seemannschen Ausführung angebracht, mit dem darauf laufenden Hebel, der auf der Achse A sitzt und durch eine Stellschraube fest oder lose gekoppelt werden kann. Im Falle einer Schwenkaufnahme wird die Stellschraube des Zahnrades 3 gelöst, so daß dieses leer auf seiner Achse läuft. (Man könnte evtl. mehrere Herzblätter an dieser Stelle anbringen, wenn man verschiedene Schwenkbereiche haben will.)

Die Präparatachse P kann mit Hilfe einer Stellschraube in ihrer Höhe verstellt werden. Sie kann ferner z. B. bei rotierendem Film mittels einer zweiten Stellschraube, die auf der Grundplatte der Kamera angebracht ist, in Ruhe gehalten werden.

Die Walze W ist hohl, damit, wie bereits erwähnt, die Blende hindurchgesteckt werden kann. Dadurch ist bedingt, daß die Filme zweckmäßig immer das Loch für den Primärstrahl haben. Auf der Walze werden an der nach dem Präparat zugekehrten Seite der ebene Filmhalter oder der konische je nach Wunsch mittels einer zentralen Schraube in genauer Position gehalten.

Wenn man durch eine Metallscheibe mit sektorförmigen Ausschnitten (dieselbe hat ebenfalls das zentrale Loch für den Primärstrahl) den ebenen

---

1) Vgl. E. Sauter, Z. physikal. Ch. 18, 474. 1932.

Film oder den konischen abdeckt, so daß immer nur ein sektorartiger Teil des Filmes zur Exposition gelangt, kann man z. B. eine größere Anzahl von Pulverdiagrammen radial zum Primärstrahl auf dem Film anordnen. Solche Sektorvergleichsdiagramme sind für manche Zwecke außerordentlich nützlich.

Man kann aus diesen kurzen Angaben erkennen, daß die vorliegende Universalkamera geeignet ist, den Bedürfnissen verschiedenster Art gerecht zu werden. Es ist auch ersichtlich, daß dieselbe besonders sorgfältig dimensioniert sein muß, um den verschiedensten Ansprüchen zu genügen. Dann ist die Kamera aber für eine ganz außerordentliche Variation von Untersuchungen zu gebrauchen. Besonders dürfte sie für Untersuchungen auf dem Gebiete der Metallographie und der hochmolekularen organischen Substanzen dienlich sein[1]).

Je nach Wahl der Aufnahmebedingungen kann man folgende Arten von Röntgendiagrammen im wesentlichen aufnehmen:

a) Auf ebenen Film: die bekannten Diagramme wie Lauediagramme, Pulverdiagramme (Debye-Scherrer-Hull-Methode), Schichtliniendiagramme (Polanyi-Schiebold-Methode), Schwenkdiagramme (Bragg-Methode). Durch Umstecken der Strahlenblende kann der Bereich geändert werden. Ferner ist es möglich, Röntgengoniometerdiagramme der beschriebenen Art und Sektorvergleichsdiagramme herzustellen.

b) Auf kegelförmigen Film: alle unter a genannten Arten und ferner, indem der konische Film koaxial zur Präparatachse montiert wird, Schichtliniendiagramme, die alle Schichtlinien auffangen, welche dann im planierten Film als konzentrische Kreisbogen erscheinen.

c) Auf zylindrischen Film: in bekannter Weise: Pulverdiagramme (auch streifenförmig zu mehreren übereinander angeordnet), Schichtliniendiagramme, Schwenkdiagramme. Außerdem kann z. B. der kurze Stützzylinder (für den kegelförmigen Film) so montiert werden (wenn der Boden desselben ein entsprechendes Loch erhält), daß die Zylinderachse koaxial zur Primärstrahlrichtung verläuft. In dieser Form kann der Film für besondere Zwecke auch zum Auffangen der Interferenzen verwendet werden.

Das vorliegende Prinzip einer Röntgenuniversalkamera eignet sich auch gut für eine sogenannte »Mikrokamera«.

In einigen späteren Mitteilungen[2]) werden für die vorliegende Kamera typische Diagramme gezeigt werden. Dabei wird auch nachgewiesen werden, daß oben genanntes Goniometerdiagramm einer Schichtlinie direkt Elementarzellen des entsprechenden rez. Flächengitters wiedergibt[3]).

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut.

Eingegangen 13. Oktober 1932.

---

1) Die Kamera ist in ihren wesentlichen Teilen Gegenstand einer Patentanmeldung. Sie wird von der bekannten Firma H. Seemann, Freiburg i. Br., preiswert geliefert.

2) Erscheinen demnächst in Z. physikal. Ch. und Z. Krist.

3) Siehe auch E. Sauter, Naturw. **20**, 889. 1932.

The Crystal Structure of Muscovite — $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$.

By W. W. Jackson and J. West (Manchester).

(With 5 figures.)

In the Z. Krist. 76, 211, 1930 we published an account of the structure of Muscovite. In view of the interest of this structure we give in the present note what we hope will be a more helpful set of explanatory diagrams to accompany the original paper. These new diagrams show, for example, the way in which the various atoms are linked together and, whilst emphasising the pseudo-hexagonal arrangement, illustrate the way in which the monoclinic character of the structure is produced.

We also take this opportunity to correct a misleading printing error which was allowed to appear in Table II of that paper. In that table which gave the coordinates of the atomic positions all negative signs were unfortunately omitted. The correct table with these negative signs included is given below

Table II.
(corrected for signs)

Atom	$\theta_1 = 360° x/a$	$\theta_2 = 360° y/b$	$\theta_3 = 360° z/c$
OH	$-22\frac{1}{2}°$	30°	20°
O_A	$-22\frac{1}{2}$	150	20
O_B	$-22\frac{1}{2}$	-90	20
O_C	172	30	59
O_D	82	-60	59
O_E	82	120	59
'Si'	-12	150	$48\frac{1}{2}$
'Si'	-12	-90	$48\frac{1}{2}$
Al	90	30	0
K	0	30	90

Attention is also drawn to Table IV (column 2) in which the values of sin θ have, with the exception of the planes (okl), been calculated for RhK_α radiation and not for MoK_α radiation.

This further note on the structure should be read after that given in the earlier paper. For this reason the accompanying diagrams are numbered 9 to 13. They refer to an idealised form of muscovite from which however the actual structure only slightly departs.

Fig. 9 represents the system of atomic layers parallel to (001). The composition of these layers is given, and their heights above a basal layer of aluminium atoms, adopted as zero, are expressed in decimal fractions of the cell height (19.95 Å) — the length of the c axis being 20.04 Å. This diagram is similar in scheme to fig. 5(c) of the earlier paper the different layers being denoted by corresponding letters. In fig. 5(c) no letters were given to the layers of silicon atoms and we therefore in fig. 9 provide additional letters α, β, γ, δ.

Owing to the great height of the unit cell it is not possible to represent in one diagram the projection on (001) of the complete cell. We have therefore divided the cell into four consecutive portions and have represented their projections on (001) in figs. 10, 11, 12 and 13. The portions represented in each diagram are indicated by the brackets in fig. 9. The complete structure is then obtained by suitably superposing figs. 13 on 12, fig. 12 on 11, and figs. 11 on 10. The cycle of operations recommences by placing figs. 10 on 13. To aid in this superposition and to outline the unit of pattern the base of the unit cell is indicated in all the diagrams (broken lines); this base should therefore be common to all the diagrams when superposed to form the complete cell. In fig. 13 we give in addition the top of the unit cell (full line) to emphasise the monoclinic character of the structure although this feature should be clear from the atomic arrangement in the successive diagrams. In figs. 10 to 13 typical atoms are given letters corresponding to the lettered layers of fig. 9 to which they belong. It is thus easy with the help of fig. 9 to identify sheets of atoms parallel to (001) in any of the diagrams and to find their heights above the basal plane of aluminium atoms. This plane contains symmetry centres which occupy the corners of the unit cell outlined in the diagrams. Incidentally these corners provide the origin of atomic coordinates given in table II.

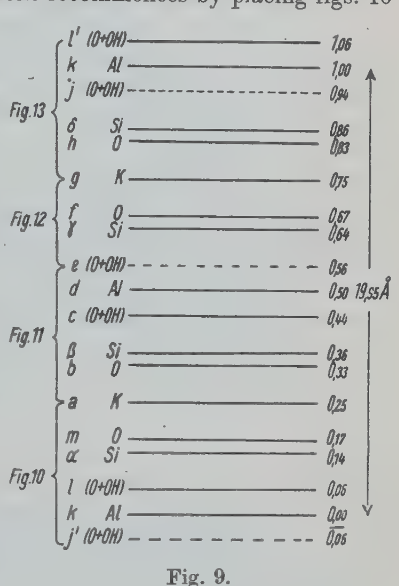


Fig. 9.

In the diagrams the largest circles with thin lines (full or broken) represent oxygen atoms whilst those with thick lines (full or broken) represent *OH* groups. Four-coordinated aluminium atoms and silicon atoms — together referred to as '*Si*' atoms — are represented by the smallest circles; they are found within tetrahedral groups of oxygen atoms. The next smallest size of circle represents six-coordinated Aluminium atoms; they are found within octahedral groups formed by four oxygen atoms and two *OH* groups. The next largest circles represent twelve-coordinated potassium atoms; they are found within groups of twelve oxygen atoms so arranged that six atoms are symmetrically arranged in the form of a hexagon above and six similarly arranged below an imaginary reflection plane parallel to (001) and passing through the *K* atoms.

Valency bonds from '*Si*' atoms are drawn in thick lines, those from six-coordinated *Al* atoms in medium lines, and those from *K* atoms in thin lines. To give some sense of solidity to the diagrams only those parts of the lines are drawn which would be visible to an observer looking down upon the cell. For example one should deduce that the tetrahedra of *O* atoms

surrounding the *'Si'* atoms in fig. 10 point downwards (the *'Si'* atoms are shown in full line) whilst in fig. 11 the reverse is the case (the enclosed *'Si'* atoms are therefore shown in broken line).

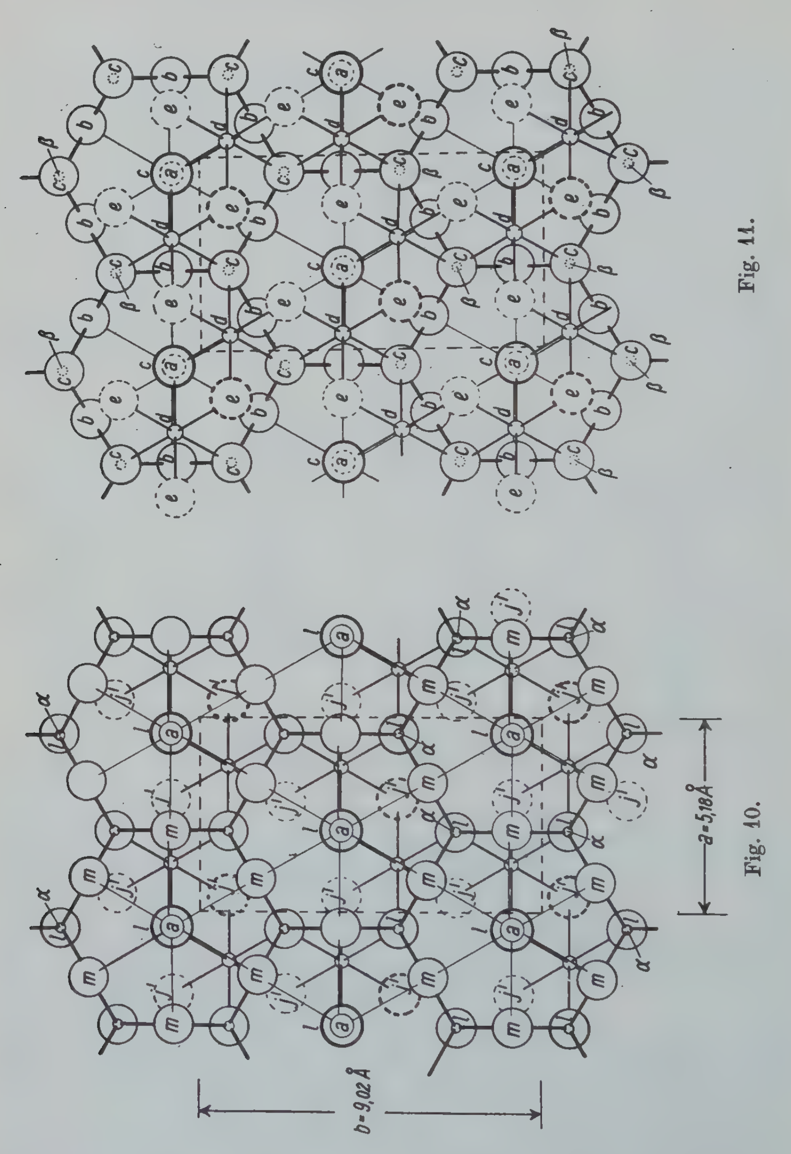


Fig. 11.

Fig. 10.

The association of the layers of atoms in fig. 9 into 'tetrahedral layers' and 'octahedral layers' is described in the earlier paper as also is the manner of their superposition. For example the O atoms in the atomic layer b

and *c* with the enclosed '*Si*' atoms (layer β) form a tetrahedral layer, whilst the *OH* groups and *O* atoms in atomic layers *o* and *e* with their enclosed *Al* atoms (layer *d*) form an octahedral layer. It is to be noted that the

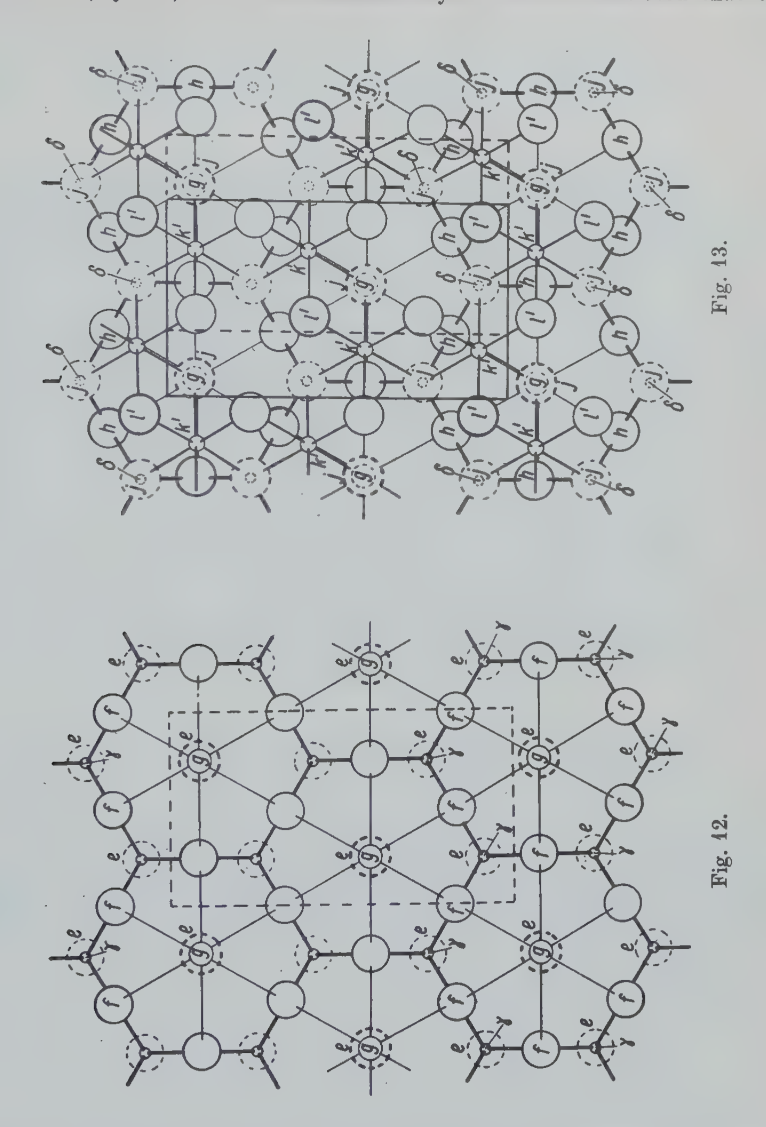


Fig. 13.

Fig. 12.

atomic layers from *l* to *c* inclusive (see figs. 9, 10, 11) constitute two tetrahedral layers, one (l α m) pointing downwards and the other (b β c) pointing upwards. These two tetrahedral layers are held together by a layer of *K* atoms (layer *a*) and form a block of structure which, considered alone, possesses

a reflection plane, coinciding with the atomic layer *a* and a hexagonal axis of symmetry perpendicular to it. A similar block of structure — termed in the earlier paper a 'double tetrahedral layer' — is formed by atomic layers *e* to *j* (see figs. 9, 12, 13). The complete structure in fact consists of such blocks (two per unit cell) viz. (*l* to *c*) and (*e* to *j*) stacked one on the other and held together by an atomic layer of six-coordinated *Al* atoms. For example the blocks (*l* to *c*) and (*e* to *j*) are held together by the layer *d*.

It is the manner in which these blocks are stacked one on the other which reduces the hexagonal symmetry of a single block to the monoclinic symmetry of the complete unit. The manner of this stacking is simple and is described in the earlier paper (p. 221). In order to focus attention on the region where one block is placed on another, the *O* atoms and *OH* groups belonging to an atomic layer in one block are drawn as complete circles in figs. 10 to 13 whilst similar atoms in the adjacent atomic layer of the next block are shown as broken circles; a corresponding treatment is given to fig. 9. For example, in fig. 10 the atomic layer *j'* belonging to a block (*A* say) in the unit cell below the one we are considering is indicated by broken circles, whilst the atomic layer *l* forming the lower layer of a superposed upper block (*l* to $c = B$ say) is shown as complete circles. Referring to figs. 9 and 11 we have arrived in layer *c* at the top of block *B*, and the *O* atoms and *OH* groups are shown as complete circles. The lower atomic layer *e* of the succeeding block (*e* to $j = C$ say) to be superposed on *B* is represented by broken circles. Fig. 12 shows one half of block *C* and the hexagonal symmetry of a single block is here evident. In figs. 9 and 13 at atomic layer *j* we have arrived at the top of block *C* and the atoms in this layer are shown as broken circles. The next block (*D* say) to be placed on *C* has *l'* as its lower atomic layer and this is indicated in fig. 13 by complete circles.

Actually the unit of pattern for the structure in the direction of stacking is comprised in the diagrams between the layers *j'* and *j* (or *k* and *k'* or *l* and *l'*) and the manner of placing block *D* on block *C* is identical with that of placing *B* on *A*. Finally, considering for example the aluminium layers *k* and *k'* we see that the upper plane *k'* has in the projection been displaced parallel to the *a* axis through a distance one third of the *a* axis i. e. 1.73 Å. It follows from the distance between the layers *k* und *k'* (19.95 Å) that the monoclinic angle for this pattern is 95°.

Received December 17th, 1932.

Beleuchtungsvorrichtung für die Visierlupe des zweikreisigen Goniometers von V. Goldschmidt.

Von **Georg Laemmlein** in Leningrad.

(Mit 2 Textfiguren.)

V. Goldschmidt schlug für sein zweikreisiges Goniometer eine Lampe vor, mit deren Hilfe man nicht nur einen Lichtstrahl auf den Kristall, sondern aus derselben Lichtquelle, mittels eines Spiegels, auf die Limben beider Kreise oder auf das Notizbuch werfen kann[1]).

Die sehr bequeme Goldschmidtsche Lampe ist leider nicht in allen Laboratorien vorhanden, und deshalb ist man gezwungen, zur Beleuchtung der unteren Limbe bei dem Abzählen von ϱ, eine spezielle Lampe anzuzünden, was störend auf das Auge wirkt, welches sich schon an die beim Ablesen schwacher Signale erforderliche Dunkelheit gewöhnt hat.

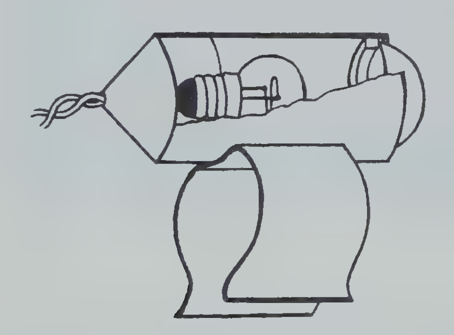


Fig. 1.

Im Kristallographischen Laboratorium des Mineralogischen Instituts der Akademie der Wissenschaften in Leningrad wird eine spezielle Beleuchtungsvorrichtung angewandt, welche sehr leicht mit eigenen Mitteln hergestellt werden kann. Auf den Tubus der Visierlupe wird ein abgeschnittenes Stück einer Röhre aufgesetzt, in welchem eine 5 V-Lampe von einer elektrischen Taschenlaterne und eine halbsphärische Linse montiert sind. Das vom Beleuchter ausgesandte Lichtbündel fällt auf die Limbenöffnung und, während es gleichzeitig vom Schirmchen reflektiert wird, ergibt es eine zum Eintragen ins Notizbuch genügende Beleuchtung.

Das Anzünden beim Abzählen geschieht durch Aufdrücken eines Klingeldrückers, welcher an der unteren Tischfläche befestigt ist. Die Lampe wird durch einen Transformator gespeist.

---

1) V. Goldschmidt, Neue Goniometerlampe. Z. Krist. **23**, 149—51. 1894.



Fig. 2.

Die Zusammenstellung des Beleuchters erkennt man aus Zeichnung 1, seine Montage auf dem Goniometer aus Fig. 2. Die beschriebene Beleuchtungsvorrichtung erwies sich bei der Arbeit als bequem und praktisch zu handhaben.

Eingegangen den 10. Januar 1933.

Bücherbesprechungen.

Grundriß der Mineralparagenese von Dr. Franz Angel und Dr. Rudolf Schaizer. J. Springer, Wien 1932.

Nach August Breithaupt, dem Pionier der mineralparagenetischen Forschung, hat man »unter der Paragenesis der Mineralien die mehr oder weniger ausgesprochene Weise des Zusammenvorkommens, der Assoziation derselben zu verstehen. Man hat dabei auf das relative Alter der Körper, da, wo eine Sukzession derselben zu erkennen ist, einen besonderen Wert zu legen, weil in diesem Verhalten die meiste Belehrung liegt.« Mustergültig ist in dieser, 1849 geschriebenen Definition der Akzent zwischen die assoziativen und genetischen Betrachtungsweisen verteilt, an deren gleichmäßigen Berechtigung und Notwendigkeit die intensive Arbeit der seitdem verflossenen 80 Jahre nichts zu ändern vermocht hat. In schönster Wechselwirkung hat jede neu beobachtete Assoziation neue genetische Probleme aufgeworfen, und die fortschreitende Erkenntnis auf genetischem Gebiete uns immer weitere Assoziationen verstehen lassen.

Im ersten, seit langen Jahren erschienenen, selbständigen Grundriß der Mineralparagenese tritt dieser zweifache Gesichtspunkt viel zu wenig in Erscheinung, indem die Autoren zum Begriffe »Paragenese« eine entschieden einseitig zugunsten der Genetik orientierte Einstellung bevorzugen. Das geht weniger aus der allgemeinen Gliederung und dem Aufbau des Stoffes hervor als aus ihrer Behandlung innerhalb der einzelnen Abschnitte. Denn die Dreiteilung der Stoffe in I. die Gesteine und ihre Schicksale, II. die Mineralien der Erzlagerstätten und III. die Biolithe, sowie auch die weiteren, mannigfaltigen Unterteilungen können als natürliche, zweckentsprechende und ausbaufähige bezeichnet werden. Nur macht die Darstellung in allzu vielen Fällen halt, wenn nach der Schilderung genetischer Beziehungen der Wunsch nach genauerer Auskunft über die assoziativen Verhältnisse geweckt ist. Wird z. B. mitgeteilt, daß sich Rotnickelkies bei Malaga in Spanien als wahrscheinliche magmatische Ausscheidung des Muttergesteins, des Serpentins findet, so fehlt andererseits der Hinweis auf das für dieses Erz so interessante Zusammenvorkommen mit Chromit, was letzten Endes doch das Grundphänomen ist und auch bleiben würde, wenn sich der aus erzmikroskopischen Untersuchungen ergebende Verdacht bestätigen sollte, daß das Nickelerz hier nachträgliche Bildung sei. Die Behandlung der alpinen Kluftlagerstätten ergibt ähnliches. Es werden die Ansichten über Genese und Entstehung der Kluftmineralien voll berücksichtigt, ohne daß klar hervorgehoben wird, welches die für den alpinen Mineralogen grundlegenden Gesellschaften sind, deren offenbar gesetzmäßiges Auftreten erst die Ableitungsversuche gestattet.

Die Zahl der erwähnten Mineralien ist eine sehr beträchtliche, und über viele von ihnen werden Einzelheiten (kristallographischer, optischer usw. Art) wiedergegeben, deren Vorhandensein in einem Grundriß der Mineralparagenese zunächst nur dann verständlich ist, wenn die Korrelation derselben mit den paragenetischen Umständen versucht wird. Da aber von solchen Versuchen fast gänzlich abgesehen wird, so erhält das ganze Werk den Charakter einer »Beschreibenden Mineralogie auf genetischer Grundlage«, und ist vielleicht letzten Endes auch hauptsächlich

als solches konzipiert worden. Für jeden Studierenden muß es von Interesse sein, den Stoff nach diesem, nur selten begangenen Weg in systematischer Weise geboten zu erhalten. Robert L. Parker.

E. Schiebold, **Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen.** Band I: Die Laue-Methode. 1932. XII u. 173 Seiten mit 63 Abbildungen im Text und 2 Tafeln. Preis RM. 12.—, kart. RM. 13.—. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Die Sammlung »Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen« (deren erster Band vorliegt und die Laue-Methode behandelt, während ihr zweiter Band der Drehkristallmethode und der Röntgengoniometrie, ihr dritter Band der Pulvermethode gewidmet sein wird) wendet sich »hauptsächlich an den Studierenden, der im Hochschulunterricht Gelegenheit hat, sich eingehender in den Grenzgebieten der Röntgenforschung zu informieren, als es im Rahmen eines Buches möglich ist«. Sie will den Nachdruck auf das Methodische legen, verzichtet bewußt auf Vollständigkeit der Darstellung und stellt die vom Verfasser selbst ersonnenen oder von ihm erweiterten experimentellen Verfahren und Auswertungsmethoden in den Vordergrund. Es liegt zweifellos der Wert dieser Sammlung wie ihre Originalität und Existenzberechtigung neben den zahlreich erschienenen Lehr- und Handbüchern über den nämlichen Gegenstand in diesem letztern Umstande. Der erste Band über die Laue-Methode, an deren Entwicklung und Vervollkommnung der Verfasser ja bekanntlich wesentlichen Anteil hat, überzeugt so unzweifelhaft von der Neuartigkeit der Darstellung, die noch deutlich das Gepräge des pädagogisch Gestalteten aufweist und sich daher von der rein sachlichen Zusammenstellung der Handbücher grundsätzlich unterscheidet. Zur Einführung in die Laue-Methode wird der Band sicher gute Dienste leisten und auch mit Vorteil beim Selbststudium Verwendung finden. Was man im einzelnen in eine solche Darstellung eines Röntgenverfahrens aufnehmen will und in welchem Umfang es geschehen soll, ist natürlich in erster Linie eine Sache des Geschmackes. So hätte der Referent es sehr begrüßt, wenn die rein experimentellen Seiten der Laue-Methode noch eingehender beschrieben worden und dem Buche die reichen Erfahrungen des Verfassers in der Praxis der Laue-Aufnahme in noch höherem Maße zugute gekommen wären. Er hätte zudem die technisch bedeutsamen Anwendungen der Laue-Methode stellenweise stärker hervorgehoben, zumal das Buch ja der Wissenschaft der technischen Röntgenkunde neue Freunde zuführen möchte.

Die Gliederung des Stoffes sowie die Register erlauben eine rasche Orientierung und erleichtern das Nachschlagen beim praktischen Arbeiten in erfreulichem Maße. Die reichhaltige Ausstattung mit Figuren und ein klarer mathematischer Satz in Formeln und Tabellen verdienen in Anbetracht des Preises des Bandes Anerkennung. Bedauerlich ist dagegen die erstaunlich große Zahl von Druckfehlern, worunter sich auch sinnstörende befinden, wie etwa Kompensationsauslöschungen statt Kompositionsauslöschungen, Ionisationsbetrachtungen statt Ionisationsbeobachtungen, systematische Ausführungen statt systematische Auslöschungen, K. Hermann statt C. Hermann, usw. Brandenberger.

Untersuchungen über die Molekularrefraktion der Alaune.

Von

Karl Wendekamm in Leipzig.

(Mit 5 Textfiguren.)

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Durch neuere Arbeiten sind mehrfach die gesetzmäßigen Beziehungen der Dichte und der Lichtbrechung, bzw. der Molekularvolumina und der Molekularrefraktionen bei Gruppen isostruktureller Verbindungen bekannt geworden (vgl. Arbeiten von K. Spangenberg[1]), E. Widmer und P. Niggli[2]), K. Fajans[3]), K. Fajans und G. Joos[4]) und M. Haase[5])). Besonders ungestört sind solche Gesetzmäßigkeiten bei regulären Kristallen von einfacher chemischer Zusammensetzung zu beobachten. Es erhebt sich daher die Frage, ob auch bei den komplizierter zusammen-

1) K. Spangenberg, Z. Krist. **57**, 494. 1923.

2) E. Widmer und P. Niggli, Z. Krist. **60**, 181. 1924; auch P. Niggli, Lehrb. 2. Aufl. I. Bd.

3) K. Fajans, Naturw. **9**, 729. 1921 u. Z. Krist. **61**, 18. 1924.

4) K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 1. 1924.

5) M. Haase, Z. Krist. **65**, 509. 1927.

gesetzten kristallwasserhaltigen Doppelsalzen der Alaungruppe mit ihren mannigfachen Möglichkeiten von isomorphem Ersatz ebenfalls gleiche Gesetzmäßigkeiten auftreten. Daß bei den Alaunen allem Anschein nach gewisse Besonderheiten vorliegen, ist schon von K. Spangenberg[1]) hervorgehoben worden. Betrachtet man zunächst die in der Literatur zahlreich vorhandenen Dichteangaben von Alaunen, so ergibt sich, daß diese zum größten Teile noch nicht mit der Schwebemethode ermittelt worden und schon aus diesem Grunde sicher nicht sehr genau sind. Außerdem können sie deswegen nicht gut benutzt werden, weil die Autoren meist die Fehlergrenzen ihrer Bestimmungen nicht angegeben haben, so daß bei den weiten Grenzen, innerhalb deren die Angaben verschiedener Autoren für ein und denselben Alaun liegen, eine Auswahl oder Bevorzugung von Höchst- oder Mittelwerten ganz willkürlich erscheinen muß. Wenn daher aus den bisherigen Daten für Molvolumina und Molrefraktionen nicht die bei den einfacher zusammengesetzten, isostrukturellen, regulären Kristallen auftretenden Gesetzmäßigkeiten erkannt werden können[2]), so läßt sich wegen dieser unzulänglichen Dichtewerte noch nicht bestimmt sagen, ob diese bei der Alaungruppe überhaupt fehlen. Es müssen hierzu erst die alten Dichtebestimmungen unbedingt durch neue ersetzt werden, die unter einheitlichen Bedingungen ausgeführt und mit Angaben über Ausgangsmaterial und Fehlergrenzen versehen sind. Recht gut kann man, wie sich durch die späteren eigenen Messungen herausstellte, dagegen manche der älteren Angaben für die Lichtbrechungen gebrauchen.

Es erwies sich aus diesem Grunde zunächst als wünschenswert, Dichte und Lichtbrechung für einige besonders wichtige Reihen der Alaungruppe ganz neu zu untersuchen. Besonders interessante Ergebnisse ließen sich bei den alkylierten Ammoniumalaunen erwarten. Denn hier sollte man außer der steigenden Volumenwirkung des isomorphen Ersatzes von NH_4 durch beispielsweise $NH_3(CH_3)$, $NH_3(C_2H_5)$, beziehungsweise $NH_3(C_3H_7)$ usw. oder von NH_4 durch $NH_3(CH_3)$, $NH_2(CH_3)_2$, $NH(CH_3)_3$, $N(CH_3)_4$, auch den optischen Einfluß dieser gegenüber den einfach gebauten Alkaliionen offenbar leichter deformierbaren komplexen Kationen bemerken können.

Der Ersatz des einen H in NH_4 bei den monoalkylierten Ammoniakalaunen durch Ketten von C_nH_{2n+1} mit steigender Länge hätte recht interessante Gittererweiterungen erwarten lassen. Wie in einer voran-

1) K. Spangenberg, Z. Krist. 64, 523. 1926.
2) E. Widmer, Z. Krist. 60, 183 u. 206—209. 1924.

gehenden Arbeit[1]) aber festgestellt werden mußte, erwies sich die auf Grund von zahlreichen älteren Literaturangaben begründet erscheinende Hoffnung, systematisch ganze Reihen von alkylierten NH_4-Alaunen herstellen und untersuchen zu können, als trügerisch. Darum wurde zur Aufklärung der Volumenbeziehungen innerhalb der Alaungruppe an die Neudarstellung mehrerer anderer Reihen von Alaunen herangegangen. Neben der teilweise schon gut untersuchten Gruppe der Aluminiumsulfatalaune sollten einmal die Chromaluminiumsulfatalaune, das andere Mal die Aluminiumselenatalaune auf Dichte, Lichtbrechung und ihre Gesetzmäßigkeiten geprüft werden. Außer den Alaunen des *K*, *Rb*, *Cs* und *Tl* konnten nach den Erfahrungen der oben erwähnten Arbeit auch die des Ammoniaks, Monomethyls und Hydroxylamins zur Betrachtung herangezogen werden. (Von letzterem ließ sich allerdings der Selenatalaun nicht herstellen, weil wegen der reduzierenden Wirkung des Hydroxylamins aus dem Aluminiumselenat Selen abgeschieden wurde.) Es wurden also folgende Alaune neu untersucht[2]):

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
$RbAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$RbCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$CsCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
$TlAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$TlCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
$NH_3(OH)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ ++	$NH_3(OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ ++
$NH_3CH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$NH_3CH_3Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ ++

$KAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
$RbAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ +
$CsAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ +
$TlAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ +
$NH_4Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ +
$NH_3CH_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ ++

Mit Ausnahme des Kaliumaluminium- und Kaliumchromalauns, die schon in schönen Kristallen im Institut vorhanden waren, wurden alle Alaune, wie weiter unten beschrieben, selbst dargestellt[3]). Bei den Neubestimmungen an diesem Material mußte insbesondere für die

1) K. Wendekamm, Über Alkylaminalaune und andere Alaune mit organischen Radikalen. Z. Krist. 85, 35. 1933.

2) Von den mit + versehenen Alaunen sind bisher noch keine Lichtbrechungsdaten, von den mit ++ versehenen weder Dichte noch Lichtbrechung bekannt gewesen.

3) Über NH_4-, $NH_3(CH_3)$- und $NH_3(OH)$-Al-Alaun vgl. die vorangegangene Arbeit, Z. Krist. 85, 37. 1933.

Dichtewerte entsprechend den Ausführungen in der Einleitung (S. 169) eine bessere Grundlage für die Beurteilung der gefundenen Werte geschaffen werden. Hierzu sollte nicht nur die Angabe der von Fall zu Fall wechselnden Fehlergrenze dienen, sondern es sollte auch die Ursache der letzteren durch Angaben über Art und Güte des verwendeten Materials sowie über die Schwierigkeiten, die bei den Bestimmungen nach der Schwebemethode eintraten, ersichtlich gemacht werden.

I. Dichte- und Lichtbrechungsbestimmungen an verschiedenen Aluminiumsulfat-, Chromsulfat- und Aluminiumselenat-Alaunen.

1. Ausführung der Bestimmungen.

Bei den Dichtebestimmungen wurde außer auf die übliche sorgfältige Auswahl des Materials auch auf sorgfältige Reinigung der Oberfläche großer Wert gelegt. Kristalle, die von Luftblasen, Flüssigkeitseinschlüssen und Sprüngen frei waren, wurden mit einer binokularen Lupe ausgesucht. Um Sauberkeit der Oberflächen zu erreichen, reinigte man die Kristalle in Wasser. Die dabei entstehende Abrundung verminderte nebenbei das lästige Haften an der Oberfläche der Schwebeflüssigkeit. Nachdem die Kristalle mit Alkohol und Äther oder mittels feinen Filtrierpapiers von Wassertröpfchen befreit waren, kamen sie in das Acethylentetrabromid-Benzolgemisch. Die Bestimmungen wurden in einem kleinen Gläschen, das man zum besseren Umschütteln mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen hatte, durchgeführt. Durchschnittlich verwendete ich zu einer Bestimmung etwa 20 Kristalle. Waren die Alaune sehr klein, so wurden mehr als 20 genommen. Bei einigen Messungen der angeblichen Alkylaminalaune mußte zur besseren Beobachtung sogar eine Lupe benutzt werden.

Durch Zugabe von Benzol wurden die Kristalle zunächst alle nach unten gebracht und dann tropfenweise Acethylentetrabromid zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde umgeschüttelt, bei verschlossenem Gläschen so lange gewartet, bis die Kristalle sich mindestens längere Zeit in Ruhelage befanden und daraufhin sofort die Dichte der Flüssigkeit gemessen. Auf diese Weise stellte man das Verhalten der Kristalle gegenüber möglichst viel Flüssigkeitsgemischen, deren Dichten nahe beieinander lagen, fest. Dieses Verfahren wurde oft mehrfach wiederholt[1]). Bei einigen

1) Es handelt sich um eine Verbesserung der Arbeitsweise, die K. Spangenberg (Z. Krist. 57, 498. 1922) zur Ausschaltung von Fehlerquellen angewandt hatte. Schon die damals erzielten Ergebnisse waren sehr gut, wie durch die neueren Untersuchungen von P. Wulff und Alois Heigl (Z. physikal. Ch. (A) **153**, 195. 1931) festgestellt worden ist.

Alaunen waren mitunter 3 Messungsreihen mit je 20 Kristallen nötig. Es gab meist eine Anzahl Kristalle, die wesentlich schneller als die übrigen aufstiegen, obwohl mikroskopische Unterschiede nicht feststellbar waren. Ihr Dichtewert wurde außer Betracht gelassen. Von den Dichten der Flüssigkeiten, in denen die Hauptmasse der schwersten Kristalle gut schwebten, nahm man den Mittelwert. Die Fehlergrenzen ergaben sich dadurch, daß je nach Art der Substanz und Größe der Kristalle ein mehr oder minder großes Intervall gefunden wurde, indem diese gleich gut zu schweben schienen. Auf Besonderheiten ist nötigenfalls bei Besprechung der einzelnen Alaune eingegangen worden. Alle Bestimmungen fanden bei 20° statt[1]).

Zur Bestimmung der Lichtbrechung wurden, soweit genügend große und ganz klare, zonenfreie Kristalle zur Verfügung standen, die Messungen auf dem großen Refraktometer nach C. Pulfrich ausgeführt. Mit Hilfe des Wülfingschen Schleifapparates wurden die hierfür erforderlichen beiden senkrecht zueinander stehenden Flächen angeschliffen. Schwierigkeiten ergaben sich nur bei der Herstellung der Politur, auf deren Güte besonders geachtet werden mußte. In den übrigen Fällen kam die Einbettungsmethode zur Anwendung. Hierbei ließ sich eine große Genauigkeit (von durchschnittlich $\pm$ 0,0006) deswegen erzielen, weil die Grenzen der einzelnen Alaunsplitter sehr sauber waren und von den Flüssigkeiten sehr gut benetzt wurden.

2. Herstellung der Alaune.

Als Ausgangsstoffe dienten $Cr_2(SO_4)_3$, K_2CO_3, Rb_2SO_4, Cs_2CO_3, Tl_2CO_3, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (alkalifrei) von Kahlbaum und Rb_2CO_3 von Merck. Selensäure wurde von den beiden genannten Firmen und von Schuchardt bezogen. Soweit nicht Alkalisulfate zur Verfügung standen, wurde mit entsprechenden Mengen Schwefelsäure aus den Karbonaten das Sulfat hergestellt und mit gleichmolekularen Mengen von Aluminium- bzw. Chromsulfat zur Kristallisation zusammengebracht. Das für die Darstellung der Selenatalaune benötigte Aluminiumselenat wurde aus Aluminiumhydroxyd und der entsprechenden Menge Selensäure gewonnen. Zum Gemisch gab ich einige Tropfen Wasser und erhitzte daraufhin ungefähr 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Es bildete sich beim Erkalten eine glasartig erstarrte Masse, die in Wasser gelöst und

1) Die Wägungen beziehen sich entsprechend der Justierung der verwendeten Westphalschen Waage auf Wasser von 15° und nicht von 4°. Die angegebenen Dichten wären also nach L. Ahlers (Z. Krist. 59, 293. 1924) mit $D20/15/l$ zu bezeichnen.

mit gleichmolekularen Mengen von Alkali-, Thallium-, Ammonium- oder Monomethylaminselenat versetzt wurden. Über die Kristallisation finden sich bei den einzelnen Alaunen nähere Angaben.

3. Ergebnisse.

Kaliumaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Von diesem Alaun sind schon eine Menge von guten Dichte- und Lichtbrechungsbestimmungen ausgeführt worden. Zusammenstellungen darüber findet man bei Groth[1]), Widmer (a. a. O. S. 195) und Hlawatsch (a. a. O. S. 407 u. 449). Der Vollständigkeit halber wurden vom Kalialaun noch einmal die Werte von mir selbst ermittelt. Die neuen Dichtemessungen ergaben einen Wert von **1,757 ± 0,001** (**20°**). Er stimmt mit denen von Krickmeyer[2]), Buignet[2]) und Le Blanc und Rohland[3]) überein. Die übrigen Werte liegen im Bereich von 1,714—1,757. Die mit dem großen Refraktometer nach C. Pulfrich erhaltenen Lichtbrechungen sind in nachfolgender Übersicht mit den besten älteren Werten verglichen:

	Soret[4])	Stefan[5])	Mühlheims[6])
n_D = **1,4562**	1,45645	1,45601	1,45602
n_C = **1,4537**	1,45398	1,45359	1,45371
$n_{F'}$ = **1,4581**	—	—	—
n_F = **1,4615**	1,46181	1,46140	1,46140
$n_{G'}$ = **1,4653**	—	—	—

Mit n_D = **1,4562 ± 0,0001** wurde gerechnet.

Rubidiumaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $RbAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Dieser Alaun kristallisierte ausgezeichnet. Auf Herstellung größerer Kristalle wurde verzichtet. Ältere Dichtebestimmungen lagen vor von: Pettersson[7]) 1,890, Widmer (a. a. O. S. 195) 1,884 ± 0,004 (18—21°) und Soret (a. a. O. S. 198) 1,852 (7—21°). Als neuer Wert wurde als Mittel von 11 Bestimmungsreihen, bei denen die meisten der schweren Kristalle gut schwebten, gefunden: **1,882 ± 0,0007** (**20°**). Für die Lichtbrechung erhielt ich mit der Einbettungsmethode als obere Grenze 1,4572 und als untere 1,4559, als Mittelwert für n_D = **1,4565 ± 0,0006**. Soret (a. a. O.) hat für n_D = 1,4566 gefunden. Widmer (a. a. O. S. 195) gibt an: 1,4560 ± 0,002.

Cäsiumaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Trotz der zur Verfügung stehenden geringen Menge Lösung ließen sich genügend große Kristalle erhalten. Widmer (a. a. O. S. 195) hat für die Dichte 1,992 ± 0,004 (18—21°) gefunden. Der von Soret (a. a. O.) mit der hydrostatischen Wage bei 15—25° erhaltene Wert ist = 1,961. Die bisher angeführten und die noch folgenden Soretschen Dichteangaben sind alle mit Hilfe dieser Wage gefunden worden.

---

1) P. v. Groth, Ch. Kryst. 2. Teil, S. 565.
2) C. Hlawatsch, in C. Doelters Handbuch der Mineralchemie IV, 2. 1927.
3) M. Le Blanc und P. Rohland, Z. physikal. Ch. **19**, 277. 1896.
4) Ch. Soret, Arch. physiques nat. **12**, 576. 1884.
5) J. Stefan, Ber. Wiener Akad. **63**, 242. 1871.
6) A. Mühlheims, Z. Krist. **14**, 223, 1888.
7) O. Petterson, Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 1561. 1876.

Infolge der viel größeren Fehlerquellen dieser Methode können die Soretschen Werte leider keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Sie konnten daher auch bei den später folgenden Berechnungen nur dann verwendet werden, wenn andere Bestimmungen überhaupt nicht verfügbar waren. Bei der neuen Dichtebestimmung fand ich 2,003 und 2,005 als passende Dichten der Flüssigkeiten. **2,004 ± 0,001** (20°) wurde daher als richtig angenommen. Für n_D sind Angaben von Soret (a. a. O.) und Widmer (a. a. O. S. 195) vorhanden. Ersterer gibt an: 1,45856, letzterer 1,4602 ± 0,002. Die neue Messung: **1,4585 ± 0,0005** stimmt mit Soret gut überein. Sie ist durch die Grenzbestimmungen $n > 1,4581$ und $n < 1,4590$ erhalten.

Thalliumaluminiumsulfat-Dodekahydrat, $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Auch von diesem Alaun ließen sich schnell schöne Kristalle für die Bestimmungen gewinnen. Die Dichte ist nach Soret und Duparc[1]) 2,329 (ohne Temperaturangabe) und nach Retgers[2]) 2,318. Der letzte Wert wurde mit der Schwebemethode erhalten. Für die Ermittlung des neuen Wertes waren mehrere Messungen nötig, da bei den ersten nach einiger Zeit die Kristalle nach längerem Verweilen in der Schwebeflüssigkeit leichte Trübungen aufwiesen, wodurch sie sichtlich schwerer wurden. Daraufhin bestimmte ich die Dichte mit Hilfe der durch die ersten Messungen gewonnenen rohen Grenzen schneller und fand **2,306 ± 0,002** (20°). Für die Lichtbrechung ergab sich aus den beiden Grenzwerten 1,4979 und 1,4963 für $n_D =$ **1,4971 ± 0,0008**. In der Literatur liegen Messungen vor von Soret (a. a. O.). Später haben dann Soret und Duparc (a. a. O.) 1,4976—1,4982, Fock[3]) 1,4888 und Le Blanc und Rohland (a. a. O.) 1,4941 für n_D gefunden. Die letzte Bestimmung stammt von Widmer (a. a. O.) = 1,4962 ± 0,002.

Kaliumchromsulfat-Dodekahydrat, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Für die Messungen an diesem Alaun waren schöne große Kristalle, aus reinstem $KCr(SO_4)_2$ hergestellt, im Institut vorhanden[4]). Das Ausgangsmaterial stammte von Kahlbaum. Aus 14 Bestimmungen wurde für die Dichte **1,8345 ± 0,001** (20°) als Mittelwert gefunden. Zum Vergleich seien hier noch die älteren Werte aufgeführt: Playfair und Joule[5]) = 1,856, Pettersson (a. a. O.) 1,839—1,849, Soret (a. a. O.) 1,817 (6—17°) und Widmer (a. a. O. S. 195) = 1,837 ± 0,004 (18—21°). Nur Widmer hat mit der Schwebemethode gearbeitet. Mit den großen Kristallen ließ sich natürlich gut eine refraktrometrische Bestimmung der Lichtbrechung durchführen. Wegen der starken Absorption konnte man bei den verfügbaren wenig intensiven Lichtquellen mit dem großen Refraktometer nach C. Pulfrich leider nicht messen. Mit dem Abbe-Pulfrichschen Kristallrefraktometer bekam man aber wenigstens gute Werte für $n_D =$ **1,4819 ± 0,0001** und $n_C =$ **1,4791 ± 0,0001**. Soret (a. a. O.) hat gefunden: $n_D = 1,48137$ und $n_C = 1.47865$.

---

1) Ch. Soret und L. Duparc, Arch. physiques nat. **21**, 89. 1889. Auszug Z. Krist. **20**, 269. 1892.

2) J. W. Retgers, Z. physikal. Ch. **3**, 314. 1889. Bei Groth (a. a. O.) sind fälschlicherweise Le Blanc und Rohland angegeben.

3) A. Fock, Z. Krist. **4**, 594. 1880.

4) Vgl. O. Günther, Wachstums- und Auflösungsversuche am Kaliumchrom- und Ammoniumaluminiumalaun. Dissert. Kiel 1928.

5) L. Playfair und J. P. Joule, J. chem. Soc. London **1**, 138.

Rubidiumchromsulfat-Dodekahydrat, $RbCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Bei der Darstellung entstanden nur sehr zahlreiche, winzige Kristalle, die zunächst nicht größer wachsen wollten. Gibt man der Lösung etwas Schwefelsäure zu, so geht die Kristallisation leichter vonstatten. Durch 5 Dichtebestimmungen ergab sich als obere Grenze 1,965, durch 4 weitere die untere = 1,963. Mittelwert: **1,964 ± 0,001** (20°). Ältere Werte: 1,946 (12—17°) Soret (a. a. O.), 1,967—1,969 Pettersson (a. a. O.), 1,949 ± 0,004 (18—21°) Widmer (a. a. O. S. 195). Die Lichtbrechung wurde aus den Grenzwerten 1,4823 und 1,4811 zu **1,4817 ± 0,0006** ermittelt. Soret (a. a. O.) fand für n_D = 1,48151.

Cäsiumchromsulfat-Dodekahydrat, $CsCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Die Herstellung von größeren Kristallen bereitete hier ziemliche Schwierigkeiten, weil nur eine sehr geringe Menge Lösung verfügbar war. Man mußte sich daher mit sehr kleinen Kristallen begnügen. Deswegen ist die Dichtebestimmung nicht so genau wie die übrigen. Als Mittelwert mehrerer Messungen mit über 30 Kristallen, die trotz ihrer Kleinheit unter mikroskopischer Prüfung auf Freiheit von jeglichen Verunreinigungen ausgelesen worden waren, fand man **2,083 ± 0,005**. Ältere Bestimmungen: 2,043, Soret (a. a. O.). Der Wert für n_D = **1,4798 ± 0,0005** ergab sich aus den beiden Grenzen 1,4793 und 1,4802. (Soret [a. a. O.] = 1,48100.)

Thalliumchromsulfat-Dodekahydrat, $TlCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Hier erhielt man leicht Kristalle, die für die Ermittlung der Dichte sehr geeignet waren. Doch beobachtete man auch bei diesen Messungen, wie beim $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ und dem weiter unten aufgeführten $TlAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, daß die Kristalle sich nach einiger Zeit in dem Flüssigkeitsgemisch mit einer Haut überzogen, die höchstwahrscheinlich infolge einer Reaktion der Alaune mit Acethylentetrabromid hervorgerufen wurde. Führte man nach vorausgegangener Probebestimmung die Messungen schnell durch, so erhielt man mit frischen und bis zum Ende der Bestimmung klar bleibenden Kristallen einwandfreie Werte. Aus mehreren Bestimmungen ergab sich dann: **2,400 ± 0,002** (20°). Ältere Werte: 2,392—2,402 Pettersson (a. a. O.) und 2,236—2,386 (9—25°) Soret (a. a. O.). Mit den beiden Grenzwerten 1,5217 und 1,5207 bekam man für n_D = **1,5212 ± 0,0005**. Soret (a. a. O.) gibt an: n_D = 1,52280.

Ammoniumchromsulfat-Dodekahydrat, $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Vom $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ lassen sich leicht gute Kristalle darstellen. Aus 6 Messungen ergab sich eine Dichte von **1,7224 ± 0,0008** (20°). Ältere Werte: 1,719 (7—14°) Soret (a. a. O.), 1,738 Schrötter[1]), 1,728 Pettersson (a. a. O.). Der Mittelwert für n_D = **1,4835 ± 0,0007** folgte aus den Grenzwerten 1,4842 und 1,4828. Soret (a. a. O.) fand für n_D = 1,48418.

Hydroxylaminchromsulfat-Dodekahydrat, $NH_3(OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. W. Meyeringh (a. a. O.) stellte diesen Alaun zum ersten Male dar, führte aber weder Messungen noch Analysen auf, da die erhaltenen Kristalle zu klein waren. Die Neudarstellung bereitete einige Schwierigkeiten. Erst nach geraumer Zeit entstanden kleine Kristalle, mit denen die Dichtebestimmungen durchgeführt werden konnten. Über 70 Kristalle wurden dabei nebeneinander verwendet. Aus den beiden Grenzen 1,7575 und 1,7455 folgte **1,750 ± 0,005** (20°) als Mittelwert. Für die Lichtbrechung fand sich: 1,4869 > Alaun > 1,4856. Daraus ergab sich n_D = **1,4863 ± 0,0007**.

---

1) A. Schrötter, Ann. Physik **53**, 513. 1841.

Monomethylaminchromsulfat-Dodekahydrat, $NH_3CH_3Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Der von F. Müller[1]) kürzlich ebenfalls dargestellte Alaun wurde wie die entsprechende Aluminiumverbindung[2]) gewonnen und bildete bald für die Messungen sehr gut geeignete Kristalle. Von 7 Bestimmungen erhielt man **1,662 ± 0,001** als Mittelwert der Dichte. Für n_D war: 1,4753 > Alaun > 1,4736, demnach n_D = **1,4745 ± 0,0008**.

Kaliumaluminiumselenat-Dodekahydrat, $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Die Kristalle entstanden leicht. Mit der Einbettungsmethode bestimmte man für die Lichtbrechung **1,4803 ± 0,0008**. Später konnte auch noch eine Messung auf dem großen Refraktometer nach C. Pulfrich ausgeführt werden. Es wurde gefunden:

	Topsøe und Christiansen[3])
n_D = **1,48068**	1,4801
n_C = 1,47772	1,4773
n_F = 1,48741	1,4868.

Die n_D-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein. Die Berechnung wurde mit **1,4807 ± 0,0001** durchgeführt. Für die Dichte wurde **1,994 ± 0,002** (20°) ermittelt. Ältere Messungen: Pettersson (a. a. O. = 1,998—2,004, Weber[4]) = 1,971.

Rubidiumaluminiumselenat-Dodekahydrat, $RbAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Von diesem Alaun erhielt man ebenfalls leicht schöne Kristalle. Bei der Dichtebestimmung wurde auch hier ein feines Häutchen als Überzug auf den verwendeten Kriställchen festgestellt und dementsprechend wie bei den Thalliumalaunen verfahren. Der Dichtewert ist: **2,123 ± 0,001** (20°). Pettersson (a. a. O.) hat 2,137 gefunden. Für die Lichtbrechung bekam man: 1,4817 > Alaun > 1,4805, also n_D = **1,4810 ± 0,0005**. In der Literatur fanden sich hierfür bisher keine Angaben.

Cäsiumaluminiumselenat-Dodekahydrat, $CsAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Die Kristallisation dieser Verbindung machte keine Schwierigkeiten. Aus 12 Messungen ergab sich für die Dichte: **2,232 ± 0,001** (20°) einwandfrei als Mittelwert. Pettersson (a. a. O.) hat für die Dichte 2,224 angegeben. n_D wurde aus 1,4875 > Alaun > 1,4855 zu **1,4865 ± 0,001** ermittelt.

Thalliumaluminiumselenat-Dodekahydrat, $TlAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Bei der Herstellung dieses Alauns kristallisierte aus gleichmolekularen Mengen stets Thalliumselenat mit aus. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wurde es wieder gelöst und entfernt. Auf diesem Wege bekam man nach und nach die richtige Zusammensetzung der Lösung und die für die Messungen nötige Menge Alaun. Auch bei diesem Thalliumalaun mußte, wie bei den schon besprochenen, die Dichtebestimmung wiederholt werden, da sich die Kristalle bald in der Lösung trübten. Die letzte Bestimmung brachte als Mittelwert: **2,531 ± 0,001** (20°). Ältere Bestimmung: 2,503 Pettersson (a. a. O.). Für die Lichtbrechung ergaben die Grenzwerte 1,5226 > Alaun > 1,5215 den Wert n_D = **1,5220 ± 0,0005**.

---

1) F. Müller, Z. physikal. Ch. **112**, 164. 1924.

2) Vgl. Z. Krist. **85**, 38. 1933.

3) H. Topsøe und C. Christiansen, Ann. Physik **6**, 517. 1874.

4) R. Weber, Ann. Physik **108**, 619. 1859.

Ammoniumaluminiumselenat-Dodekahydrat, $NH_4Al(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Diesen Alaun erhielt man leicht in schönen Kristallen. Die Dichtebestimmung ergab: **1,891 ± 0,001** (20°). Pettersson (a. a. O.) fand 1,894. n_D ermittelte man aus 1,4862 > Alaun > 1,4849 zu **1,4856 ± 0,0006**.

Monomethylaminaluminiumselenat-Dodekahydrat, $NH_3CH_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Es ließen sich verhältnismäßig leicht genügend gute Kristalle bei einer Darstellung analog der des $NH_3CH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ erhalten. Von 6 Messungen bekam man für die Dichte **1,833 ± 0,001** (20°) und für n_D wurde **1,4780 ± 0,0008** gefunden.

II. Gesetzmäßigkeiten von Dichte und Lichtbrechung in der Alaungruppe und bei den monoklinen Doppelsulfaten.

1. Dichten.

Tabelle I.

Dichte	*K*	*Rb*	*Cs*	*Tl*	NH_4	NH_3OH	NH_3CH_3
Al-Sulfat	58 1,757 56	27 1,8820 13	05 2,004 03	08 2,306 04	46 1,645 44	73 1,672 71	45 1,5940 35
V-Sulfat — *Al*-Sulfat	0,025	0,033	0,029	0,036	0,042	—	—
V-Sulfat	1,782	1,915	2,033	2,342	1,687	—	—
Cr-Sulfat — *Al*-Sulfat	0,078	0,082	0,079	0,094	0,077	—	—
Cr-Sulfat	36 1,835 34	65 1,964 63	88 2,083 78	02 2,400 98	28 1,7220 12	55 1.750 45	63 1,662 61
Fe-Sulfat — *Al*-Sulfat	0,074	0,070	0,067	0,045	0,074	—	—
Fe-Sulfat	1,831	1,952	2,071 + 2,061	2,351	1,719	—	—
Al-Selenat — *Al*-Sulfat	0,237	0,232	0,228	0,227	0,246	—	—
Al-Selenat	96 1,994 92	17 2,114 11	33 2,232 31	34 2,533 32	92 1,891 90	—	34 1,833 32

Den in vorstehender Tabelle mit Angabe der Fehlergrenzen zusammengestellten, selbst bestimmten Dichten der untersuchten 3 Gruppen von Alaunen sind die in der Literatur vorhandenen Daten der Vanadin- und Eisensulfatalaune hinzugefügt worden. Die Werte der Vanadinalaune stammen von Piccini[1]). Von den von mehreren Autoren angegebenen Dichten der Eisensulfatalaune sind die folgenden Bestimmungen zur

1) A. Piccini, Gazz. 27, I, 416. 1897. Auszug Z. Krist. 31, 408. 1899.

Berechnung verwendet worden. Für den $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ wurde der Wert von Topsøe und Christiansen (a. a. O.) genommen, der übrigens auch mit dem höchsten von Pettersson (a. a. O.) übereinstimmt. Von den zuerst genannten Autoren ist auch die Dichte des $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ benutzt worden, während für $RbFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ die von Le Blanc und Rohland (a. a. O.) und für $TlFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ die von Pettersson (a. a. O.) ermittelte Dichte genommen worden ist. Für den $CsFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ lag leider nur ein Wert von Soret (a. a. O.) vor, der als unsicher zu betrachten ist, da er nur mit der hydrostatischen Waage bestimmt worden ist. Es wurde daher aus den weiter unten sich ergebenden linearen Beziehungen für die Dichte ein neuer Wert errechnet und in die Tabelle mit einem Kreuz versehen eingesetzt.

Beim Betrachten der Tabelle fällt sofort auf, daß bei allen Alaungruppen der Ammoniumalaun immer eine geringere Dichte als der entsprechende *K*-Alaun hat. Von da an steigen sie dem Molekulargewicht gemäß vom *K* über *Rb*, *Cs* zum *Tl*. Die Monomethylaminalaune haben stets noch niedrigere Werte wie die entsprechenden Ammoniumverbindungen, während die Hydroxylaminalaune zwischen dem Ammonium- und Kalialaun stehen. Vergleicht man die Reihen der senkrecht untereinander stehenden Alaune, bei denen das dreiwertige Kation wechselt, so ist hier ein gleichmäßiges Ansteigen der Dichtewerte von den Aluminiumsulfat- über die Vanadiumsulfat- zu den Chromsulfatalaunen festzustellen. Aus dieser Reihe fallen jedoch die Werte für die Eisensulfatalaune heraus. Die Aluminiumselenatalaune, bei denen an Stelle des SO_4 das SeO_4 mit dem mehr als doppelt so schweren *Se* getreten ist, haben mit großem Abstande von den übrigen die höchsten Werte. Die Dichten der Eisensulfatalaune sind alle etwas niedriger als die der entsprechenden Chromalaune, obwohl das Molekulargewicht des Eisens größer als das des Chroms ist. Eine große Sicherheit kann man dieser Feststellung aber nicht zusprechen, weil die von den verschiedensten Autoren mit den verschiedensten Methoden ermittelten Dichten der Eisensulfatalaune unbedingt einer Nachprüfung bedürfen. Die von Piccini (a. a. O.) bestimmte Vanadiumgruppe fügt sich dagegen gut ein[1]).

1) Die Daten von anderen Alaungruppen als den erwähnten sind leider entweder unvollständig oder so unsicher, daß sie nicht zum Vergleich herangezogen werden können. So wären vor allem die Alaune der Galliumsulfat- und der Chromselenatgruppe neben einer Nachprüfung der Eisensulfat- und der Vanadiumsulfatgruppe einer Neubestimmung von Dichten und Lichtbrechungen zu unterziehen. Auch wären solche Angaben für vollständige Reihen der Titan- und Manganalaune sehr wünschenswert.

Dieses gesetzmäßige Verhalten der Dichten untereinander legte den Gedanken nahe, zu prüfen, ob für die Dichten etwa auch die linearen Beziehungen bestünden, wie sie für die Molekularvolumina und Molekularrefraktionen im allgemeinen festgestellt worden sind und, wie sie, wie weiter unten gezeigt wird, auch für die Alaune gelten.

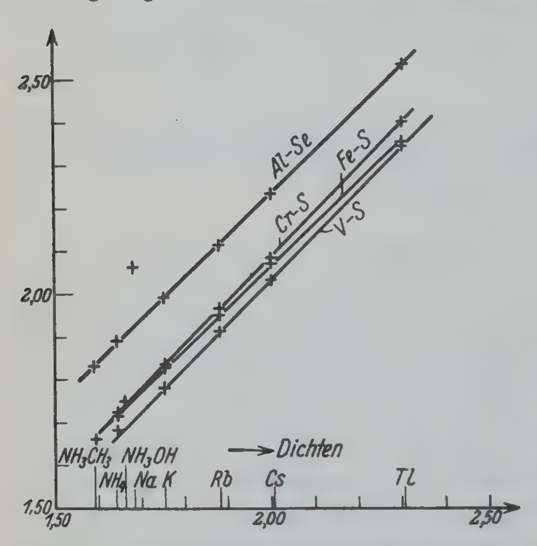


Fig. 1. Lineare Beziehungen der Dichten der Alaune.

In Fig. 1 sind zu diesem Zwecke auf der Abszisse die Dichten der Aluminiumsulfatalaune (*Al-S*), auf der Ordinate, die der Vanadium- (*V-S*), Eisen- (*Fe-S*), Chromsulfat- (*Cr-S*) und Aluminiumselenatalaune (*Al-Se*) aufgetragen. Hierdurch ergeben sich für die einwertigen Kationen Punkte mit den Werten der *Al-S*-Dichten als Abszisse und einer der anderen Dichten als Ordinate. Wie man sieht, lassen sich dann die Punkte mit den Werten der Vanadiumsulfatalaune gut durch eine Gerade verbinden. Nur der Punkt für die beiden NH_4-Alaune fällt ein wenig heraus. Zur Beurteilung dieser Abweichung wäre nötig, daß auch von den Dichtebestimmungen der Vanadiumalaune Angaben über Fehlergrenzen vorlägen. Die Punkte mit den *Cr-S*-Werten liegen dagegen sämtlich, einschließlich der substituierten NH_4-Alaune, ausgezeichnet auf einer Geraden. Ebenso sind die mit den Aluminiumselenatalaun-Dichten gebildeten Punkte vollkommen linear. Bei dieser Gruppe ist als besonders bemerkenswert zu verzeichnen, daß der Punkt für die Natriumalaune dagegen weit außerhalb dieser Geraden liegt. Zu dem eingetragenen Punkt wurden folgende Dichteangaben benutzt: $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, Dichte $= 1{,}683 \pm 0{,}008$ (Mittel aus 1,691, Pettersson[1]) und 1,675, Krickmeyer[1]) und $NaAl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$, Dichte $= 2{,}067$ nach Pettersson[2]). Für die angenommenen Werte der Eisenalaundichten gelten ebenfalls

1) P. v. Groth, Ch. Kryst. 2, 565.
2) Ebenda, 2, 558.

die gleichen linearen Beziehungen, nur fällt hier der von Soret ermittelte Wert für $CsFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ heraus. Der an dessen Stelle in der Figur eingezeichnete Wert ist der aus den linearen Beziehungen berechnete. Wie an der Hand der Figur verglichen werden kann, ist die Soretsche Dichte mindestens eine Einheit der zweiten Dezimale zu niedrig. Vergleicht man die von Soret gefundenen Werte für andere Alaune mit den mit besseren Methoden erarbeiteten, so ist fast überall festzustellen, daß die Messungen von ihm ebenso wie im vorliegenden Falle zu niedrig sind. Auch bei Anwendung eines viel größeren Maßstabes mit dem Bereich 1,5—2,0 = 10 cm liegen die erhaltenen Punkte noch sehr genau auf Geraden. Dagegen erfüllen die in der Literatur vorhandenen Daten der *CrSe*- und *GaS*-Alaune diese Bedingungen nicht[1]).

Wenn auch bei isostrukturellen Salzen für Molekularvolumina und -refraktionen lineare Zusammenhänge bekannt sind, so ist es doch neu, daß dabei gleichzeitig auch für die Dichtewerte eine derartige Abhängigkeit vorhanden sein kann. Diese an den Alaundichten zum ersten Male gefundene Gesetzmäßigkeit findet sich nun auch bei anderen isomorphen Gruppen mit mehr oder minder großer Genauigkeit. So lag es nahe, zunächst, als besonders verwandt mit der Alaungruppe, die von Tutton[2]) eingehend untersuchten Doppelsulfat- und -selenat-Hexahydrate einer Prüfung hierauf zu unterziehen.

Man trage als Abszisse die Dichten der Sulfate und als Ordinate die der Selenate von *Mg*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* und *Zn* mit NH_4, *K*, *Rb* und *Cs* als einwertigem Kation auf. Die Dichtewerte weisen erhebliche Unterschiede für Salze mit verschiedenem einwertigen Kation auf und steigen von NH_4 zu *Cs*-Salzen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, kommen fast alle Werte dieser Doppelsulfate auf die gleiche Gerade zu liegen. Nur die Dichten der Kupfersalze bilden unter sich eine Gerade, die ein wenig von der anderen abweichend verläuft. Daß die Werte für die *Cu*-Verbindungen, von denen noch der des Kaliumkations auf diese gemeinsame

1) Es sei hier nebenbei bemerkt, daß eine analoge Abhängigkeit für die Dichte nicht zu existieren scheint, wenn man als Abszissen alle *K*-Alaune von *Al*, *V*, *Fe*, *Cr* usw. aufträgt und als Ordinaten die entsprechenden *Rb*-, *Cs*-, *Tl*- usw. Salze. Der Ersatz eines $R^{\cdot\cdot\cdot}$ durch ein anderes hat also bei ein und demselben $R^{\cdot}$-Alaun nicht dieselbe Wirkung. (Vgl. dieselbe Feststellung bei den Molvolumina und Molrefraktionen.) Dort kann eine Entscheidung hierüber nicht ohne bessere Daten für *Fe*-Alaun-Dichten gefällt werden, da die Werte für *Al* : *V* : *Cr* ziemlich genau auf einer Graden liegen.

2) Die hier verwendeten Werte der Dichten, sowie weiterhin der Molvolumina und Molrefraktionen dieser Gruppe sind der übersichtlichen Zusammenstellung bei E. Widmer, Z. Krist. **60**, Tab. 4, S. 212/13 entnommen worden.

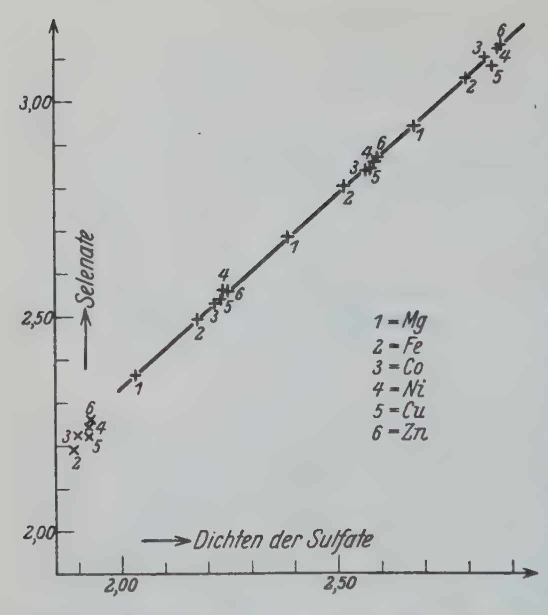


Fig. 2. Lineare Beziehungen der Dichten der monoklinen Doppelsulfate und -selenate.

Gerade mit fällt, von dieser etwas abweichen, hängt vielleicht damit zusammen, daß das Cupri$^{\cdot\cdot}$-Ion vom Bautypus des *Mg*$^{\cdot\cdot}$, *Fe*$^{\cdot\cdot}$ usw. besonders abweicht. Etwas außerhalb der Geraden liegt auch noch der Kaliumwert der Nickelverbindungen. Der Punkt der Ammoniummagnesiumverbindungen wurde, um Platz zu sparen, nicht mit eingezeichnet. Er würde links außerhalb der Figur als niedrigster zu liegen kommen. Trägt man nun die Dichten der NH_4-, *K*-, *Rb*-, *Cs*-Doppelsulfate von *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* und *Zn* als Ordinaten gegen die Dichten der entsprechenden *Mg*-Sulfate als Abszissen und dementsprechend die Dichten der *Fe*-, *Co*-, *Ni*-, *Cu*- und *Zn*-Selenate gegen die der *Mg*-Selenate auf, so ergeben sich hier, wie Fig. 3 zeigt, folgende linearen Beziehungen.

In Fig. 3 sind wegen der Übersichtlichkeit nur die äußeren Geraden gezogen worden, von denen als unterste die für *Mg*-: *Fe*-Sulfat sowie *Mg*-: *Fe*-Selenat zusammenfallen, während die obersten beiden für *Mg*-: *Zn*-Sulfat und *Mg*-: *Zn*-Selenat ein wenig voneinander verschieden sind. Die dazwischen liegenden, nicht eingezeichneten Geraden für die übrigen Salzpaare werden weiter unten nur besprochen.

Bei der Reihe *Mg*-: *Fe*-Sulfat liegen die Punkte für *K*, *Rb*, *Cs* genau auf einer Geraden, auf der auch die Punkte für *K*- und *Cs*-Salze der *Mg*-: *Fe*-Selenatreihen genau liegen. Die der Rubidiumsalze liegen noch innerhalb der Fehlergrenze ein wenig tiefer. Die Werte für die Ammoniaksalze dieser beiden Reihen von *Mg*- und *Fe*-Salzen sind aber beide etwas außerhalb der Geraden gelegen, und zwar der der *Mg*-*Fe*-Ammoniumsulfate deutlich zu hoch und der der *Mg*-*Fe*-Ammoniumselenate nur wenig zu niedrig.

Die Punkte der Reihe der *Mg*-: *Co*-Sulfate liegen sämtlich auf einer

Geraden, für die Ammoniumverbindungen fällt der Punkt heraus, während er für die *Rb*-Salze noch innerhalb der Fehlergrenze ein wenig zu hoch zu liegen kommt. Was die entsprechenden Selenate anbelangt, so befinden sich bis auf den Punkt des *Rb*-Paares, der ein wenig zu tief liegt, alle Punkte und merkwürdigerweise auch der für das Ammoniumpaar auf einer Geraden. Die Abweichung der Selenatgeraden von der Sulfatgeraden liegt innerhalb der Fehlergrenze.

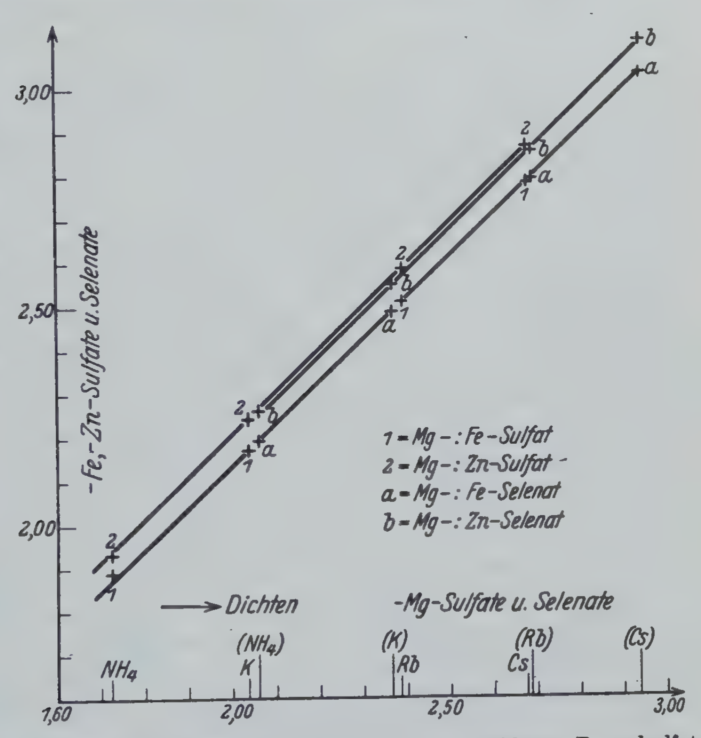


Fig. 3. Lineare Beziehungen der Dichten der monoklinen Doppelsulfate und -selenate mit verschiedenen $R^{2\cdot}$.

Für die *Ni*-Sulfate des *K*, *Rb*, *Cs* und die des *Mg* gilt die lineare Beziehung ebenso wie für die entsprechenden Selenate, deren Gerade innerhalb der Fehlergrenze knapp unter der ersteren liegt. Der Ammoniumsalzpunkt der Sulfatgeraden fällt wenig heraus, jedoch sehr weit bei der Selenatgeraden.

Beide *Cu*-Reihen ergeben mit den entsprechenden *Mg*-Verbindungen Gerade, die nicht zusammenfallen. Der Ammoniumpunkt der *Mg*-: *Cu*-Selenate liegt deutlich, der für die *Mg*-: *Cu*-Sulfate nur wenig außerhalb

der entsprechenden Geraden. Die *Mg*-: *Zn*-Sulfate und *Mg*-: *Zn*-Selenate ergeben Punkte, die, wie eingangs erwähnt und in Fig. 3 eingezeichnet, fast innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfallen. Es ist aus Fig. 3 ersichtlich, daß die Werte für die beiden NH_4-Salzpaare nur knapp außerhalb der betreffenden Geraden liegen.

Man muß sich nun fragen, ob nicht auch bereits die Dichten für die ebenfalls isomorphen einfachen Sulfate und Selenate der Alkalien dieselbe Gesetzmäßigkeit zeigen[1]). In der Tat erhält man auch für die Dichten dieser *K*-, *Rb*- und *Cs*-Salzpaare Punkte, die sehr genau auf einer Geraden liegen. Der Punkt für die entsprechenden *Tl*-Salze fällt aber hier, in bemerkenswertem Gegensatz zu den Alaunen, vollkommen heraus. Dies scheint aber nicht daran zu liegen, daß die Werte für die Thalliumverbindungen vielleicht infolge der sehr hohen spezifischen Gewichte nicht richtig bestimmt worden sind. Denn wenn der durch sie gebildete Punkt mit auf dieser Geraden liegen sollte, so müßte sich im günstigsten Falle der Wert 6,765 für *Tl*-Sulfat um 0,17 erhöhen, der für *Tl*-Selenat um 0,15 erniedrigen. Es ist aber nicht anzunehmen, daß die Tuttonschen Werte solche Fehler von 2,5—3% enthalten, besonders, wo für die übrigen Salze dieser Gruppe seine Daten die lineare Beziehung so genau erfüllen. Nach diesem Ergebnis schien es lehrreich, auch die von K. Spangenberg[2]) ermittelten oder benutzten Dichten der Alkalihalogenide auf gleiche Gesetzmäßigkeit zu prüfen. Es ergab sich in der Tat, daß, wenn man bei wechselnden Anionen lediglich die Werte für *K*-, *Rb*- und *Cs*-Salze in Betracht zieht, diese genau auf einer Geraden lagen, wenn *Cl*- : *Br*-, *F*- : *Br*-, und *F*- : *J*-Salze verglichen wurden. Dagegen fiel beim Vergleich von *F*- : *Cl*-, *Br*- : *J*- und *Cl*- : *J*-Salzen das ja nur in »berechneten« Werten verfügbare α-*Cs* etwas heraus. Übrigens ergaben sich auch für die Anionen *Cl*, *Br* und *J* bei wechselnden Kationen in gleicher Weise mehr oder minder genaue Gerade.

In den von M. Haase[3]) untersuchten Verbindungen von *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* mit *O*, *S*, *Se* und *Te* liegen die dem *Cs* entsprechenden Verbindungen des *Ba* in Steinsalzstruktur vor, so daß man hier keine »berechneten« Werte zu verwenden braucht. Beim Aufsuchen der gleichen Beziehungen liegt der Punkt für die *Ba*-Verbindungen in den Reihen *MO* : *MS*, *MS* : *MSe* und *MSe* : *MTe* knapp außerhalb der Geraden, besonders bei Verwendung der bei Haase in Tab. 29 (a. a. O.,

1) Es wurden die Werte verwendet, die in der Zusammenstellung bei E. Widmer, a. a. O. S. 211, Tab. 3 angegeben sind.

2) K. Spangenberg, Z. Krist. 57, 494. 1923.

3) M. Haase, Z. Krist. 65, 509. 1927.

S. 572) aufgeführten Dichten aus den von V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern bestimmten Gitterdimensionen. Auch für die Anionen bei wechselnden Kationen ergeben sich für die Reihen *Ca* : *Sr* und *Sr* : *Ba* unter Berücksichtigung der mehrere Einheiten der zweiten Dezimale betragenden Fehler der Dichteangaben lineare Abhängigkeiten. Im Gegensatz hierzu liegen, wenn man bei den Alkalihalogeniden und der Erdalkalioxydgruppe bei wechselnden Anionen die Salzpaare der Kationen oder Anionen des Neon- bzw. des Heliumtypus, also von $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ bzw. $Mg^{\cdot\cdot}$ sowie von F' bzw. O'', mit den übrigen vergleicht, die sich ergebenden Punkte ganz abseits der für die Kationen bzw. Anionen des Argon-, Krypton- und Xenon-Typus zum mindesten sehr angenähert sich ergebenden Geraden. Dasselbe Verhalten zeigt sich auch bei der Alaungruppe, wo ebenfalls der einzig verfügbare dieser Punkte, der sich aus den Daten des *Na*-Aluminiumsulfatalauns und *Na*-Aluminiumselenatalauns ergibt, vollkommen aus der Reihe fällt (vgl. Fig. 1).

Zusammenfassend läßt sich über diese gesetzmäßigen Beziehungen der Dichtewerte folgendes sagen. Bei einfach gebauten Verbindungen, den zuletzt besprochenen des Steinsalztypus, oder bei Alkalisulfaten, sind die Dichten der *K*-, *Rb*-, *Cs*-Salze untereinander in linearer Abhängigkeit. Für Salze mit Kationen des Helium- oder Neontypus ($Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$) oder solche, die nicht dem Edelgastyp entsprechen, wie $Tl^{\cdot}$, gelten diese Gesetzmäßigkeiten bei einfachen Verbindungen jedoch nicht. Bei den komplizierter zusammengesetzten monoklinen Doppelsulfaten und -selenaten gelten wieder für *K*-, *Rb*-, *Cs*-Salze die Beziehungen ohne weiteres. Für NH_4-Salze mit dem edelgasähnlich gebauten NH_4-Ion ist die Beziehung meist nur unvollkommen erfüllt. Für *Tl*-Salze fehlen leider die zum Vergleich erforderlichen Dichteangaben. Schließlich erstrecken sich bei den noch komplexeren Alaunen die linearen Dichtebeziehungen nicht nur auf *K*-, *Rb*-, *Cs*-Salze, sondern sie umfassen dort ebenso genau Ammonium-, substituierte Ammonium- und Thalliumsalze. Trotz dieser Unempfindlichkeit gegenüber dem Eintritt von anders als edelgasähnlich gebauten Ionen ist die lineare Abhängigkeit aber nicht für Ionen des Neontypus (*Na*) erfüllt.

2. Molvolumina.

Mit Hilfe der in Tabelle I aufgeführten Dichten ergeben sich die in Tabelle II eingetragenen Molvolumina. Die durch die Fehlergrenzen der Dichtewerte bedingten Höchst- und Niedrigstwerte der Molvolumina sind bei den Aluminiumsulfat-, Chromsulfat- und Aluminiumselenatalaunen durch die über und unter den Mittelwerten stehenden kleinen Ziffern

Tabelle II.

Mol.-Vol.	K	$\Delta(Rb-K)$	Rb	$\Delta(Cs-Rb)$	Cs	$\Delta(Tl-Cs)$	Tl	$\Delta(NH_4-K)$	NH_4	NH_3OH	NH_3CH_3
Al-Sulfat	69,9 270,0 0,2	6,9 6,7 6,4	6,6 276,7 6,8	7,0 6,8 6,5	3,3 283,5 3,6	6,4 6,1 5,6	7,2 277,4 7,7	5,2 5,6 5,8	5,4 275.6 5,7	0,5 280,7 0,9	3,1 293,2 3,3
V-Sulfat — *Al*-Sulfat	9,7	—	7,8	—	7,8	—	6,0	—	7,4	—	—
V-Sulfat	279,7	4,8	284,5	6,8	291,3	7,9	283,4	3,3	283,0	—	—
Cr-Sulfat — *Al*-Sulfat	2,2	—	1,2	—	1,2	—	—0,4	—	2,2	—	—
Cr-Sulfat	2,0 272,2 2,3	6,1 5,7 5,5	7,8 277,9 8,1	7,6 6,8 6,0	4,1 284,7 5,4	7,7 7,7 6,9	6,7 277,0 7,2	6,0 5,6 5,4	7,7 277,8 8,0	1,7 282,5 3,2	6,1 296,3 6,5
Fe-Sulfat — *Al*-Sulfat	4,9	—	4,9	—	4,9+ 6,2	—	7,0	—	4,9	—	—
Fe-Sulfat	274,9	6,7	281,6	6,8+ 8,1	288,4+ 289,7	4,0+ 5,3	284,4	5,6	280,5	—	—
Al-Selenat — *Al*-Sulfat	15,2	—	14,3	—	13.3	—	12,4	—	14,0	—	—
Al-Selenat	4.9 285,2 5,5	6,5 5,8 5,1	0,6 291,0 1,4	6,3 5,8 5,2	6,6 296,8 6,9	7,2 7,0 6,7	9,7 289,8 9,9	4.8 4,4 3,9	9,4 289,6 9,7	—	6,2 306,4 6,6

ausgedrückt. Diese Grenzen mußten zur Erkennung der linearen Beziehungen berücksichtigt werden. Bei den Differenzen[1]) der Molvolumina ist mit Ausnahme der Selenate stets $(Rb—K) < (Cs—Rb)$. Alle Differenzen $(Tl — Cs)$ sind, infolge der von Niggli[2]) als Rekurrenz bezeichneten Erscheinungen, negativ, und zwar ist mit Ausnahme der Aluminiumsulfate und Eisensulfate stets $(Cs — Tl) > (Cs — Rb)$. Die Unterschiede der Molvolumina der Vanadium-, Chromsulfat- und Aluminiumselenatalaune gegen die Alumininumsulfatalaune nehmen von *K* über *Rb*, *Cs* nach *Tl* mit Ausnahme der Reihe der Eisensulfatalaune ab. Die letztere Abweichung verschwindet wenigstens teilweise, wenn das Molvolumen des *CsFe*-Alauns als richtig angenommen wird, das sich aus dem aus den linearen Beziehungen errechneten Dichtewert ergibt. Diese Werte sind in die Tabelle mit einem + versehen eingesetzt. Die Ammoniumalaune haben durchweg Molvolumina, die wenig von denen der Rubidiumalaune verschieden sind. Auffällig ist noch das hohe Molvolumen der Vanadiumalaune, das die gesetzmäßige Zunahme der Molekularvolumina mit steigendem Molekulargewicht stört, so daß die Reihenfolge für die dreiwertigen Kationen wird: *Al*, *Cr*, *Fe*, *V*. Es zeigt sich hier, wie wünschenswert eine genaue Nachbestimmung der Dichten dieser Alaune wäre, um angeben zu können, ob diese Reihenfolge der Molvolumina wirklich richtig ist. Diese würde ja bedeuten, daß das Molvolumen des $V^{\cdots}$ (oder des Komplexes $V^{\cdots} \cdot 12 H_2O$ größer ist als die entsprechenden Volumina bei den *Cr*- und *Fe*-Alaunen. Es ist in diesem Zusammenhange darauf hinzuweisen, daß V_2O_3 nach den Messungen von V. M. Goldschmidt[3]) und seiner Schüler ebenfalls größere Gitterdimensionen als Fe_2O_3 und Cr_2O_3 hat. Die Reihenfolge der Volumina ist also auch hier: *Cr*, *Fe*, *V*. Leider verhindern es die bisher fehlenden Dichtewerte für die Titan- und Manganalaune, deren Molvolumina mit den übrigen zu vergleichen.

In Fig. 4 sind die Molvolumina aller in Tab. II aufgeführten Alaungruppen als Ordinate gegen die der Aluminiumsulfatalaune als Abszisse eingetragen. Die Bezeichnungsart ist dieselbe wie bei den Dichten in Fig. 1. Für Aluminiumselenat- gegen Aluminiumsulfatalaune liegen die

---

1) Auch hier sind, soweit bei den Molvolumina obere und untere Grenzen angegeben werden konnten, solche gebildet worden aus $MV_1^{max} — MV_2^{min}$ und $MV_1^{min} — MV_2^{max}$.

2) P. Niggli, Z. Krist. **56**, 12 u. 167ff. 1921.

3) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsges. d. Elem. VIII, Untersuchungen über Bau u. Eigenschaften von Krist. (Vid.-Acad. Skr. Oslo I. Math.-naturw. Kl. 1926, Nr. 8, S. 150.)

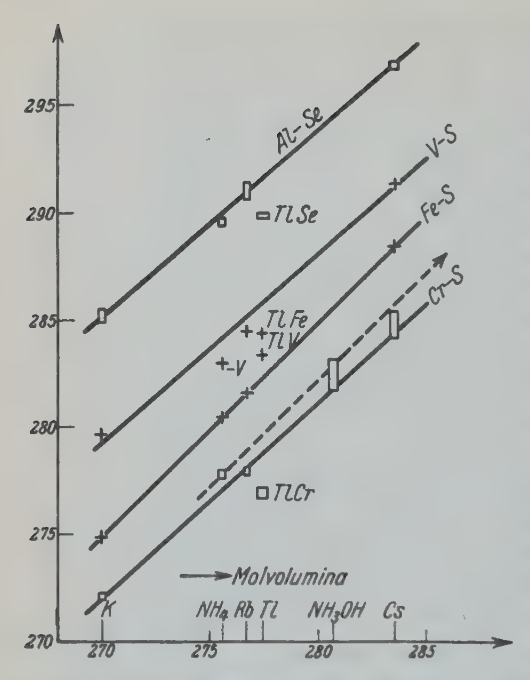


Fig. 4. Lineare Beziehungen der Molvolumina in der Alaungruppe.

Werte für *K*-, *Rb*-, *Cs*-Alaune sehr gut auf einer Geraden. Der Punkt für die Ammoniakalaune fällt ein wenig heraus, während der Wert für die Monomethylaminalaune, der, weil zu weit abseits liegend, nicht mit in die Figur eingetragen worden ist, stark herausfällt. Der Punkt für die *Tl*-Alaune liegt ganz außerhalb.

Für die Chromsulfate gegen die Aluminiumsulfate gelten die linearen Beziehungen nur unter Berücksichtigung der durch die ungenaue Dichte bei $CsCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ bedingten großen Fehlergrenzen[1]). Die Ammonium-, Hydroxylamin- und Monomethylaminalaunpunkte fallen außerhalb der *K*-*Rb*-*Cs*-Geraden, bei Ammonium und Hydroxylamin nur wenig, bei Monomethylamin dagegen wieder sehr stark. Anscheinend liegen die drei genannten Werte unter sich auf einer Geraden. Dies ist allerdings nur bei Berücksichtigung der großen Fehlergrenzen bei $NH_3(OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ möglich. Der Punkt für die *Tl*-Alaune liegt wiederum abseits.

Für die Vanadiumsulfate würde die bezeichnete Gerade bei Annahme der durchaus möglichen Fehlergrenzen in den Dichtebestimmungen für *K*-, *Rb*-, *Cs*-Alaune noch angängig erscheinen. Für Ammonium- und Thalliumalaune fallen die Punkte heraus.

Die Eisensulfatwerte liegen, wenn man den aus den oben erwähnten linearen Beziehungen der Dichten erhaltenen Wert des Molvolumens für $CsFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ annimmt, samt dem des Ammoniums gut auf einer Geraden. Der Punkt für *Tl*-Alaune liegt, wie bei allen übrigen, auch hier stark abseits, auffallenderweise aber in entgegengesetztem Sinne wie bei den übrigen Reihen.

1) Die Fehlergrenzen sind durch die eingezeichneten Rechtecke ersichtlich.

Für die Molvolumina der Doppelsulfate und -selenate ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten. Trägt man die Sulfate auf der Abszisse gegen die Selenate auf der Ordinate auf, so gelten für die *K*-, *Rb*- und *Cs*-Salzpaare des *Mg*, *Fe* und *Zn* gut bzw. sehr gut die linearen Beziehungen. Die Punkte der Kupferverbindungen befinden sich innerhalb der Fehlergrenze auf einer Geraden, während die Rubidiumwerte bei *Ni* und *Co* etwas abweichen.

Die Ammoniumpunkte fallen heraus bei *Cu*, *Co*, *Zn*, sehr weit bei *Fe*, während beim *Mg* und *Ni* der Punkt der Ammoniumsalze auf bzw. innerhalb der Fehlergrenze auf der Geraden liegt. Trägt man nun die Molvolumina der Magnesiumdoppelsulfate und Magnesiumdoppelselenate, wie dies bei den Dichten ja auch schon getan worden ist (vgl. Fig. 3), auf die Abszisse und entsprechend die Doppelsulfate und -selenate des *Fe*, *Cu*, *Co*, *Ni* und *Zn* auf die Ordinate auf, so sind bis auf die Selenatgeraden des *Co* und *Ni*, bei denen das Rubidium etwas bzw. stark herausfällt, alle Punkte auf den bestimmten Geraden. Die Ammoniumpunkte liegen alle mehr oder weniger neben den entsprechenden Geraden.

Für die Molvolumina der Alkalisulfate und -selenate ergeben sich für die *K*-, *Rb*- und *Cs*-Salze Punkte, die genau auf einer Geraden liegen. Der Punkt der *Tl*-Salze fällt heraus.

Abschließend ergeben die vorstehenden Betrachtungen für die Gesetzmäßigkeiten der Molvolumina, daß ebenso, wie bereits bei den einfacher gebauten Verbindungen vom Gitterbau des Steinsalztypus bekannt war, die Molvolumina von *K*-, *Rb*- und *Cs*-Salzen bei den Alkalisulfaten und -selenaten, den monoklinen Doppelsulfaten und -selenaten und auch bei der Alaungruppe in linearer Abhängigkeit sind. Im Gegensatz zu den vorangehend besprochenen Gesetzmäßigkeiten der Dichten schließen sich jedoch die Thalliumsalze diesen nicht nur bei den einfachen Sulfaten, sondern auch bei der Alaungruppe ebenso wenig an, wie dies die Ammonium- und substituierten NH_4-Alaune tun.

3. Lichtbrechungen, Molrefraktionen und Dispersionen.

In Tabelle III sind die Lichtbrechungswerte n_D der untersuchten Alaune nebst Sorets Werten für die Eisensulfatalaune eingetragen. Auf die Unsicherheit in den Abstufungen, die die bisherigen Werte aufgewiesen haben, hat bereits Widmer[1]) hingewiesen. Ganz allgemein läßt sich in den Lichtbrechungen der *K*- und *Rb*-Alaune eine große

---

1) E. Widmer, Z. Krist. **60**, 206. 1924.

Tabelle III.

n_D	*K*	*Rb*	*Cs*	*Tl*	NH_4	NH_3OH	NH_3CH_3
Al-Sulfat	63 1,4562 61	71 1,4565 59	90 1,4585 80	79 1,4971 63	92 1,4591 90	43 1,4642 41	38 1,4537 36
Cr-Sulfat	20 1,4819 18	23 1,4817 11	803 1,4798 93	17 1,5212 07	42 1,4835 28	70 1,4863 56	54 1,4750 46
Fe-Sulfat	1,4817	1,4823	1,4838	1,5237	1,4848	—	—
Al-Selenat	08 1,4807 06	15 1,4810 05	75 1,4865 55	25 1,5220 15	62 1,4856 50	—	88 1,4780 72

Ähnlichkeit feststellen. Man möchte unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen die Werte für tatsächlich gleich halten. Was die benutzten Mittelwerte anbelangt, so sind sie mit Ausnahme der Chromsulfatalaune für Rubidiumalaune immer ein wenig (0,0003 bis 0,0006) höher als für Kaliumalaune. Dagegen sind die Cäsiumalaune der genannten Gruppen merklich höher lichtbrechend als die Rubidiumalaune. Ganz anders verhält sich merkwürdigerweise die Reihe der *Cr*-Alaune. Hier ist der Mittelwert des *Rb*-Alauns verschwindend geringer als der des *K*-Alauns und der Wert des *Cs*-Alauns ist außerhalb der Fehlergrenze noch niedriger als der des *Rb*. Die Lichtbrechungen der Thalliumalaune sind stets wesentlich höher als die der vorgenannten. Die Lichtbrechungen der Ammoniumalaune sind auch immer höher als die aller Alkalialaune. Eine Ausnahme ist hier nur bei den Selenatalaunen zu verzeichnen, bei denen *Cs*- und Ammoniumalaun sehr ähnliche Werte haben[1]). Von den Alkylaminalaunen hat der Monomethylaminalaun stets eine niedrigere Lichtbrechung als der entsprechende Ammonium- und Kalialaun. Die Werte der Hydroxylaminalaune sind höher wie die der Ammonium- und Alkalialaune, erreichen aber noch nicht die Lichtbrechung der Thalliumalaune.

Untereinander sehr ähnliche Werte haben die gegenüber den Aluminiumsulfatalaunen wesentlich höher lichtbrechenden Alaune der drei übrigen angeführten Reihen nicht nur für die *K*-, *Rb*- und *Tl*-, sondern auch für die NH_4- und NH_3CH_3-Alaune. Selbst die *Cs*-Alaune, die sich in den drei Reihen am stärksten voneinander unterscheiden, weisen

1) Die Zunahme in der Lichtbrechung von *Rb*- zu *Cs*-Aluminiumselenatalaun ist auffallend groß gegenüber der gleichen Differenz in den anderen Alaunreihen. Der angegebene Wert $1{,}4865 \pm 0{,}001$ wurde aber bei Nachprüfung als richtig befunden.

Tabelle IV.

Mol.-Refr.	K	$\Delta(Rb-K)$	Rb	$\Delta(Cs-Rb)$	Cs	$\Delta(Tl-Cs)$	Tl	$\Delta(NH_4-K)$	NH_4	NH_3OH	NH_3CH_3
Al-Sulfat	54 73,47 43	2,03 1,88 1,70	46 75,35 24	2,33 2,13 1,89	57 77,48 35	4,00 3,69 3,42	35 81,17 0,99	2,01 1,93 1,78	44 75,40 32	57 77,50 45	46 79,44 38
Cr-Sulfat — *Al*-Sulfat	4,18 4,09 3,95	—	4,06 3,82 3,59	—	3,77 3,36 3,02	—	3,53 3,19 2,89	—	4,20 4,00 3,81	—	—
Cr-Sulfat	61 77,56 49	1,81 1,61 1,44	30 79,17 05	2,07 1,67 1,29	1,12 80,84 59	3,93 3,52 3,12	52 84,36 24	2,09 1,84 1,64	52 79,40 25	46 81,14 0,79	51 83,40 29
Fe-Sulfat — *Al*-Sulfat	4,84	—	4,97	—	4.97+ 5,33	—	5,83	—	4,94	—	—
Fe-Sulfat	78,31	2,01	80,32	2,13+ 2,49	82,45+ 82,81	4,55+ 4,19	87,00	2,03	80,34	—	—
Al-Selenat — *Al*-Sulfat	7 76 7,64 7,46	—	7,75 7,43 7,15	—	8,10 7,78 7,51	—	7,52 7,21 6,94	—	7,86 7,65 7,48	—	—
Al-Selenat	19 81,11 00	1,99 1,67 1,42	99 82,78 61	2,84 2,48 2,09	45 85,26 08	3,43 3,12 2,84	51 88,38 29	2,18 1,94 1,73	18 83,05 2,92	—	88 86,71 54

zwischen *CsCr*-Sulfat- und *CsAl*-Selenatalaun nur einen Unterschied von 0,0067 in der Lichtbrechung auf. Es muß von vornherein fraglich erscheinen, ob bei einer derartigen Ähnlichkeit die bisher erreichte Genauigkeit der Lichtbrechungsdaten hinreicht, um eine Gesetzmäßigkeit der Molrefraktionen mit Sicherheit feststellen zu können.

In Tabelle IV sind die mit den in Tabelle III enthaltenen n_D-Werten nach der Lorentz-Lorenz-Formel berechneten Molrefraktionen eingetragen. Die in der bisherigen Weise angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf obere und untere Grenzen, die hier durch Vereinigung des höchsten bzw. niedrigsten Molvolumens mit dem höheren bzw. niederen Lichtbrechungswert sich ergeben. Hier fällt die bei dem Molvolumen auftretende Sonderstellung der Thalliumsalze weg. Es nehmen demnach die Molrefraktionen von *K* über *Rb* und *Cs* nach *Tl* stetig zu. Die Molrefraktionen der Ammoniumverbindungen sind denen der entsprechenden Rubidiumverbindungen immer so ähnlich, daß die Fehlergrenzen sich überschneiden. Die Mittelwerte der Molrefraktionen der NH_4-Alaune sind aber, im Gegensatz zu den Molvolumina, ein wenig höher als die der letzteren. Weiter nehmen die Refraktionen in allen Alaungruppen vom Ammonium- über den Hydroxylamin- zum Monomethylaminalaun zu. Das Ansteigen der Werte von der Aluminiumsulfatgruppe über die des Chroms zum Eisen entspricht der Reihenfolge der Elektronenzahlen der dreiwertigen Kationen.

Für die Differenzen[1]) gilt $(Rb - K) < (NH_4 - K) < (Cs - Rb) < < (Tl - Cs)$. Die Unterschiede der Molrefraktionen der *Cr*-Sulfat- bzw. *Al*-Selenatalaune gegen die Aluminiumsulfatreihe nehmen von *K*- über NH_4-, *Rb*-. *Cs*- zu den *Tl*-Alaunen ab, bei den *Fe*-Sulfatalaunen in gleicher Weise zu. Eine Ausnahme hiervon bildet nur der *Cs*-Wert für Δ (*Al*-Sulfat-*Al*-Selenat), der nur bei Berücksichtigung der Grenzen der Δ-Werte sich einordnen läßt.

In Fig. 5 sind die Molrefraktionen in gleicher Weise wie die Molvolumina in Fig. 4 mit gleicher Bezeichnung und unter Andeutung der Fehlergrenzen durch die gezeichneten Rechtecke eingetragen. Die Punkte für *K*-, *Rb*-, *Cs*-Aluminiumsulfatalaune: Chromsulfatalaune lassen sich sehr gut durch eine Gerade verbinden. Durch die Punkte der Ammonium-, Hydroxylamin- (mit sehr großer Fehlergrenze) und der Monomethylaminalaune kann man anscheinend ebenfalls eine Gerade legen (in Fig. 5 gestrichelt). Infolge großer Fehlergrenzen könnten die Ammo-

---

1) Die angegebenen Grenzwerte der Unterschiede sind ebenso gebildet wie bei denen der Molvolumina (vgl. die Anm. auf S. 187).

nium- und Hydroxylaminpunkte sogar noch auf der *K*-*Rb*-*Cs*-Geraden liegen. Für den Monomethylaminpunkt erscheint dies aber ausgeschlossen. Für die *Tl*-Alaune ergibt sich dagegen in auffälligem Gegensatz zu den Molvolumina ein Wert, der sehr gut auf der Geraden der Alkalialaune liegt.

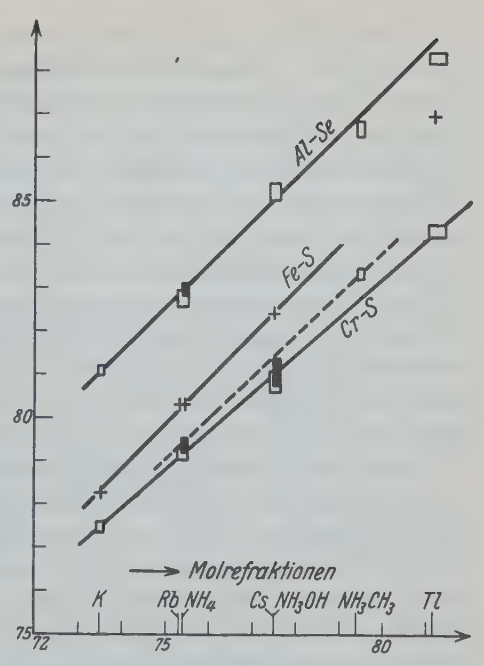


Fig. 5. Lineare Beziehungen der Molrefraktionen in der Alaungruppe.

Die Punkte der Aluminiumsulfatalaune gegen die Aluminiumselenatalaune können gut durch eine Gerade untereinander verbunden werden. Monomethyl liegt hier nur knapp außerhalb, Ammonium bei den angegebenen Fehlergrenzen noch auf der Geraden. Der Punkt für die *Tl*-Alaune liegt hier bei den angegebenen Fehlergrenzen etwas außerhalb der Geraden.

Auch für die *K*-, *Rb*-, *Cs*-Eisensulfatalaune ergibt sich im Vergleich zu den Aluminiumsulfatalaunen für die Molrefraktionen eine Gerade, auf der auch der fast mit den *RbFe*-Alaunen zusammenfallende Ammoniumwert liegt. Der Punkt für die *Tl*-Alaune befindet sich hier außerhalb; dies braucht aber bei der Unsicherheit dieser Daten keine Abweichung von dem Verhalten der Werte für die *Tl*-Alaune in den beiden anderen Reihen zu bedeuten. Es ist also wohl eher anzunehmen, daß sich die *Tl*-Alaune bei den Molrefraktionen den Gesetzmäßigkeiten der Alkalialaune einfügen, während sie bei den Molvolumina keinesfalls den linearen Beziehungen der letzteren sich angliedern[1]).

Verfährt man nun mit den Molrefraktionen der Doppelsulfate und -selenate in gleicher Weise wie mit den Molvolumina und Dichten

1) Auch der Vergleich der Molrefraktionen gleicher $R^{\cdot}$-Alaune beim Ersatz der $R^{\cdot\cdot\cdot}$ liefert, wie in der Anmerkung auf S. 181 bei der Besprechung der Dichtebeziehungen schon angegeben worden ist, keine eindeutige Entscheidung über das Vorhandensein gesetzmäßiger Abhängigkeit, weil die Daten für die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Alaune zu unsicher sind.

dieser Verbindungen, so findet man unter Zulassung einer Fehlergrenze von höchstens 0,2 für die Molrefraktionen hier folgende linearen Beziehungen. Bei dem Vergleich aller Selenate mit den Sulfaten liegt der Punkt für die *RbCu*-Salze auf der durch die Punkte für die *KCu*- und *CsCu*-Salze gezogenen Geraden. Der Punkt für die entsprechenden NH_4Cu-Verbindungen fällt jedoch vollkommen heraus. In gleicher Weise ergeben sich Gerade für die *K*-, *Rb*-, *Cs*-Salze mit *Zn*, *Fe*, *Mg* und *Co* als zweiwertigem Kation; nur bei den *Ni*-Verbindungen fällt der Punkt für die *Rb*-Salze bei der angenommenen Fehlergrenze knapp außerhalb der Geraden. Von den Punkten für die Ammoniumverbindungen liegen die der NH_4Zn-, NH_4Fe-, NH_4Mg-Verbindungen sehr gut auf den entsprechenden Geraden, während die Punkte für NH_4Ni- und NH_4Cu-knapp, für NH_4Co-Verbindungen ganz außerhalb liegen.

Trägt man andererseits die Molrefraktionen der Sulfate bzw. Selenate der *Zn*-, *Cu*-, *Fe*-, *Co*-, *Ni*-Verbindungen gegen die entsprechenden Werte der *Mg*-Sulfate bzw. -Selenate auf, so liegen bei den Sulfaten in allen Reihen sowohl die Punkte für *Rb*- wie auch für Ammoniumsalze auf den durch die für *K*- und *Cs*-Salze gegebenen Geraden mit Ausnahme des Punktes für NH_4Fe- : NH_4Mg-Sulfat. Bei den Selenaten fallen die Punkte für alle *Rb*-Verbindungen auf die entsprechenden Geraden, während bei den Ammoniumverbindungen dies nur für NH_4Zn- : NH_4Mg- und NH_4Cu- : NH_4Mg-Selenat der Fall ist.

Bei den Molrefraktionen der einfachen Alkalisulfate und -selenate ist ebenfalls die lineare Beziehung der *K*-, *Rb*-, *Cs*-Werte genau erfüllt. *Tl* liegt aber außerhalb der sich ergebenden Geraden.

Man kann also ganz allgemein sagen, daß für die Molrefraktionen der *K*-, *Rb*-, *Cs*-Verbindungen sowohl bei den Reihen der einfachen Sulfate und Selenate wie bei den Doppelsulfaten und den Alaunen stets die von den Alkalihalogeniden her bekannten linearen Beziehungen erfüllt sind. Die *Tl*-Salze fügen sich bei den einfachen Sulfaten und Selenaten nicht ein, bei der komplizierteren Gruppe der Alaune dagegen anscheinend aber ebenso, wie es für die Thalliumsalze bereits bei den Beziehungen der Dichte der Fall war. Das gleiche scheint sowohl bei den Doppelsulfaten wie bei den Alaunen für die Ammoniumsalze der Fall zu sein. Die Molrefraktionen der substituierten Ammoniumalaune genügen anscheinend zusammen mit den Ammoniumalaunen einer linearen Beziehung, die nicht mit denen der Alkalialaune identisch ist, während dies bei der entsprechenden Gesetzmäßigkeit der Dichten noch der Fall war. Um über das Verhalten der NH_4- und *Tl*-Salze sichere Angaben machen zu können,

müßten die Fehlergrenzen sowohl bei den Dichte- wie bei den Lichtbrechungsbestimmungen noch wesentlich enger gezogen werden, als es in der vorliegenden Untersuchung geschehen ist.

Eine auffallende Gesetzmäßigkeit ergibt sich nun noch, wenn man die relativen reziproken Dispersionen vergleicht.

Tabelle V.

$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	*Al*-Sulfat	*Ga*-Sulfat	*In*-Sulfat	*Cr*-Sulfat	*Fe*-Sulfat	*Al*-Selenat
K	58,3 58,5[1]	58,4	—	54,2	43,7 43,8[2]	50,5[2] 49,6[1]
Rb	58,9	58,7	56,0	53,1	43,5	—
Cs	59,7	58,8	56,6	54,2	44,2	—
Tl	48,8	48,8	52,9	45,1	39,1	—
NH_4	58,3 58,1[1]	56,0	—	52,9	42,7 43,0[2]	— —
NH_3CH_3	59,4 58,9[1]	—	—	—	—	—
NH_3OH	57,3[1]	—	—	—	—	—

Tabelle V enthält zunächst, soweit Daten verfügbar waren, die Werte $\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$ für die Alaune mit *Al*-, *Ga*-, *In*-, *Cr*-, *Fe*-Sulfat sowie *KAl*-Selenat. Die meisten Werte sind aus den Bestimmungen der Lichtbrechungen von Soret berechnet; wo eigene Bestimmungen vorlagen oder die von Topsøe und Christiansen (a. a. O.) genommen worden sind, ist dies in Tabelle V vermerkt. Es zeigt sich als ganz sicher außerhalb von Beobachtungsfehlern, daß die Selenatalaune eine höhere Dispersion aufweisen als die Sulfate. Vor allem aber ist die Dispersion bei *Al*-Alaunen kleiner als bei *Cr*-Alaunen, und diese ist wieder geringer als bei *Fe*-Alaunen. Weniger groß sind die Unterschiede, die zwischen *Al*- und *Ga*-Alaunen auftreten, wo lediglich *Cs*- und NH_4-Alaune deutlich verschiedene Werte aufweisen. Dagegen ist die Dispersion bei den untersuchten *In*-Alaunen beim *Rb*- und *Cs*- größer, dagegen beim *Tl*-Alaun kleiner als bei den entsprechenden *Al*-Alaunen. Viel stärker als diese Wirkung des Ersatzes von *Al* durch die beiden letztgenannten ähnlich gebauten Ionen der Nebenreihen ist also die von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, die dem Übergangstypus angehören.

1) Von Wendekamm.
2) Von Topsøe und Christiansen.

Dagegen ist für die sich im einwertigen Kation unterscheidenden Alaune kaum mehr zu sagen, als daß die *Tl*-Alaune sicherlich wesentlich höhere Dispersion besitzen als alle übrigen; auch scheinen die NH_4-Alaune eine etwas höhere Dispersion zu besitzen als die Alkalialaune, die so wenig verschiedene ν-Werte aufweisen, daß es fraglich ist, ob die schwankende Reihenfolge nicht auf die Fehlergrenzen der Bestimmungen zurückzuführen ist. Allerdings sind dort, wo die Bestimmungen verschiedener Autoren verzeichnet werden konnten, die Unterschiede so gering, daß man auch die Verschiedenheit der ν-Werte bei den Alkalialaunen für reell halten sollte. Dann wäre die Dispersion stets bei den *Cs*-Alaunen am geringsten, während die Reihenfolge bei den *Al*- und *Ga*-Alaunen *Cs*-*Rb*-*K*-, bei den *Cr*- und *Fe*-Alaunen aber *Cs*-*K*-*Rb* sein würde. NH_3CH_3Al-Alaun hat wohl sicher außerhalb der Fehlergrenze geringere Dispersion, NH_3OHAl-Alaun sicher höhere Dispersion als NH_4Al-Alaun. Ein erheblicher spezifischer Beitrag der letztgenannten komplexen Kationen zur Dispersion scheint aber nicht vorzuliegen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden die *K*-, *Rb*-, *Cs*-, *Tl*-, NH_4-, NH_3CH_3- und NH_3OH-Alaune von folgenden drei Reihen dargestellt und untersucht: a) Mit Aluminiumsulfat, b) mit Chromsulfat und c) mit Aluminiumselenat (mit Ausnahme des Hydroxylaminalauns).

2. Bei $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ und $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ konnte die Lichtbrechung mit dem Refraktometer bzw. dem Totalrefraktometer gemessen werden. Die Lichtbrechung der übrigen wurde mittels Einbettungs-, die Dichten mit der Schwebemethode bestimmt.

3. Erstmalige Bestimmungen liegen von den drei Gruppen nunmehr vor für die Dichte des

$NH_3(OH)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_3(OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$,
$NH_3(CH_3)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_3(CH_3)Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$

und die Lichtbrechung des:

$NH_3(OH)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $RbAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$,
$CsAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $TlAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$,
$NH_4Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_3(CH_3)Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.

4. Auf Ermittlung der Fehlergrenzen der Dichteangaben wie der Lichtbrechungswerte wurde durch möglichst sorgfältige Bestimmungen von oberen und unteren Grenzen besonderer Wert gelegt. Die

neu gefundenen Werte werden daher älteren Angaben, besonders bei den Dichtewerten, vorzuziehen sein.

5. Es wurde festgestellt, daß für die Dichten der Alaune die gleichen linearen Beziehungen gelten, wie sie bei anderen isomorphen Gruppen nur für Molekularvolumina und Molekularrefraktionen bekannt waren. Dieselbe Gesetzmäßigkeit für die Dichten fand sich auch bei den Doppelsulfaten, -selenaten und Alkalisulfaten und -selenaten. Auch für die Alkalihalogenide und die Verbindungen des *Mg, Ca, Sr, Ba* mit *O, S, Se, Te* lassen sich annähernd lineare Beziehungen für die Dichten aber nur bei *K-, Rb-, a-Cs-* bzw. *Ca-, Sr-, Ba-* Verbindungen feststellen. Die Dichte der *Tl*-Salze genügt den linearen Beziehungen nur bei den Alaunen; ebenso gelten diese hier auch für die Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze, dagegen nicht für die *Na*-Salze (vgl. Zusammenfassung S. 185).

6. Auch für die Molvolumina bei den Alaunen, den Doppelsulfaten und -selenaten und den Alkalisulfaten und -selenaten lassen sich, wie bereits bei den einfachen Verbindungen von *NaCl*-Struktur bekannt, lineare Beziehungen für *K-*, *Rb-* und *Cs*-Salze aufstellen (siehe S. 189). Die Thalliumsalz-Molvolumina genügen aber, im Gegensatz zu den Dichten, auch bei den Alaunen den linearen Beziehungen nicht; das Gleiche gilt für die Molvolumina der NH_4- und substituierten NH_4-Alaune.

7. Für die aus den Lichtbrechungsdaten (Zusammenstellung derselben vgl. Tab. III, S. 190) ermittelten Molrefraktionen findet man für $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$ und $Cs^{\cdot}$ bei den Alaunen, den Doppelsulfaten und -selenaten und auch bei den Alkalisulfaten und -selenaten wieder lineare Beziehungen. Die Werte der *Tl*-Alaune reihen sich hier entgegen dem Verhalten ihrer Molvolumina bei den Alaunen den linearen Beziehungen mit ein, während sie bei den Alkalisulfaten und -selenaten außerhalb liegen. Die Molrefraktionen der NH_4-Salze genügen sowohl bei den Alaunen wie bei den Doppelsulfaten der für die Alkalisalze gültigen Beziehung.

8. Aus vorstehenden Angaben unter Ziff. 5, 6 und 7 folgt, daß der Ersatz der einwertigen Kationen vom Edelgastyp durch Ionen anderer Bauart sich am wenigsten bei den Gesetzmäßigkeiten der Dichte, am meisten bei denen der Molvolumina, am wenigsten bei $NH_4^{\cdot}$ und am stärksten bei $Tl^{\cdot}$, am wenigsten bei den komplizierten Doppelsalzen, am stärksten bei den einfachen Salzen störend bemerkbar macht.

9. Die Dispersion der *Al*-Selenatalaune ist höher als die der *Al*-Sulfatalaune, die der *Ga*-Sulfatalaune weicht wenig von letzterer ab,

während von den *In*-Sulfat- über *Cr*-Sulfat- bis zu den *Fe*-Sulfatalaunen die Dispersionswerte ansteigen. Weniger spezifisch als die dreiwertigen Kationen beeinflussen die einwertigen die Dispersion, von denen NH_4 und *Tl* am stärksten wirken.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Spangenberg wurde die vorliegende sowie die in dieser Zeitschrift, Bd. 85, S. 35 veröffentlichte Arbeit im Jahre 1923 in Kiel begonnen, von März 1923 bis September 1924 in Jena fortgesetzt und danach 1927 in Kiel beendet.

Dem Direktor des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Jena, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Dr. h. c. G. Linck, möchte ich an dieser Stelle für die mir dort gewährte Arbeitsgelegenheit herzlichst danken.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Spangenberg, darf ich auch an dieser Stelle für die stete Förderung und das lebhafte Interesse meinen aufrichtigsten Dank sagen.

Auch möchte ich dem früheren Assistenten am Mineralogischen Institut in Kiel, Herrn Dr. F. Gille, für seine Anregungen und die von ihm ausgeführten Untersuchungen herzlichst danken.

Über Faserbau und optische Eigenschaften von Chalzedon.

Von

Carl W. Correns und **Günter Nagelschmidt** in Rostock.

(Mit 3 Textfiguren.)

Seit den Untersuchungen von Rinne[1]) und Washburne u. Navias[2]) ist die schon früher mehrfach ausgesprochene Ansicht, daß der Chalzedon keine besondere Modifikation des Quarzes sei, sondern im wesentlichen Tiefquarz enthalte, sichergestellt. Eigene Röntgenaufnahmen einer Reihe von Chalzedonpulvern ergaben ebenfalls nur das normale Diagramm des Tiefquarzes ohne irgendwelche fremden Linien. Damit sind aber die optischen Eigenschaften des Chalzedons noch nicht erklärt.

Bekanntlich bezeichnet man als Chalzedon Fasern, die optisch negativ in bezug auf ihre Längsrichtung sind. Bestehen die Fasern aus Quarz, so muß also eine Richtung $\perp c$ Faserachse sein. Aber auch dann stimmen die optischen Verhältnisse nicht ganz. Der Chalzedon zeigt im allgemeinen niedrigere Licht- und Doppelbrechung als der Quarz, die Wetzel[3]) nur durch Annahme einer Beimengung hochlichtbrechenden und spezifisch schweren Opals nach der Mischungsformel von Lorenz berechnen konnte.

Wir stellten uns die Aufgabe, zunächst festzustellen, ob röntgenographisch Faserbau zu finden sei, und dann die optischen Verhältnisse unter Berücksichtigung der dabei auftretenden Formdoppelbrechung zu erklären.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit monochromatischer Strahlung auf eine senkrecht hinter dem Präparat befindliche Platte gemacht. Ein Pulverpräparat gibt bei dieser Anordnung bekanntlich gleichmäßig geschwärzte konzentrische Interferenzringe, während jeder Anisotropieeffekt auf einem dieser Ringe einer ungleichmäßigen Verteilung der räumlichen Lage der betreffenden reflektierenden Netzebenen zuzuordnen ist.

---

1) Z. Krist. **60**, 55. **1924**.

2) Pr. Nat. Acad. Washington 8, 1. 1921.

3) Ctbl. Min. **1913**, 356.

Für die Aufnahmen wurden möglichst nach der optischen Faserrichtung gestreckte Präparate von etwa 0,5×0,5×2 mm verwandt, die entweder durch Schleifen oder durch Zertrümmern erhalten wurden. Eine Spaltbarkeit nach der Faserrichtung wurde aber niemals beobachtet, im Gegenteil, die Trümmer lösten sich leicht nach Schalen senkrecht zur Faserrichtung ab. Da eine quantitative Auswertung der Röntgenintensitäten nicht beabsichtigt war, wurde auf eine exakt quadratische oder gar kreisrunde Querschnittsform der Präparate kein Wert gelegt.

Eine Anzahl von Chalzedonproben (von Uruguay, Island, Ferrol) zeigte nur schwach angedeutete Anisotropieeffekte, jedoch wurden zwei gefunden, bei denen diese Effekte deutlich ausgeprägt waren. Es sind dies ein Chalzedon von Olomuczan und eine Platte mit der Bezeichnung »wahrscheinlich Island«. Beide Stücke verdanken wir dem mineralogischen Museum der Universität Berlin, wofür wir dessen Leiter, Prof. Dr. Johnsen, auch an dieser Stelle bestens danken. Die Auswertung der Röntgendiagramme ergab, daß es sich bei dem Chalzedon von Olomuczan um eine normale Faserstruktur handelt, bei der $[1\bar{1}00]$, die Normale zur Kante des Prismas I. Stellung, Faserachse ist, beim Chalzedon von Island wurde eine Faserstruktur mit $[11\bar{2}0]$, der Normalen zur Fläche des Prismas erster Stellung, als Faserachse gefunden.

Die Chalzedonstufe von Olomuczan zeigt kugelig-nierigen Bau und ist rein weiß. Ein Präparat, das unter dem Mikroskop gut parallelfaserige Ausbildung zeigte, wurde mit Kupferstrahlung und Nickelfilter durchleuchtet, Faserrichtung senkrecht von oben nach unten, Abstand Präparat—Platte 28 mm. Fig. 1 zeigt die erhaltene Aufnahme. Dasselbe Röntgendiagramm wurde erhalten, wenn das Präparat um einen beliebigen Winkel um die Faserachse gedreht worden war und auch, wenn es während der Aufnahme um diese Achse gedreht wurde, wobei die Faserachse also immer senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl stand. Eine Durchstrahlung längs der Faserachse zeigte ein System konzentrischer Kreise ohne Maxima. Es handelt sich also bei der Symmetrie des Aggregates um eine einfache Faserstruktur, Anisotropieklasse 7 nach der Systematik von K. Weißenberg[1]).

Die kleine Zahl der auftretenden Maxima, im Höchstfalle acht für eine Netzebene, zeigte nun, daß die Faserachse eine verhältnismäßig niedrig indizierte kristallographische Richtung sein mußte, denn eine einzige reflektierende Netzebene liefert ja im allgemeinen Fall schon vier Maxima. Bei hochindizierter Faserrichtung würden die verschiedenen

1) Ann. Physik 69, 409. 1922.

gleichwertigen Netzebenen einer kristallographischen Form unter verschiedenen Winkeln zur Faserachse zur Reflexion kommen und so eine große Zahl von Interferenzen erzeugen. Es wurden daher einige niedrig indizierte Richtungen als Faserachse angenommen und die zu erwartenden Röntgendiagramme berechnet. Die Methode dieser Berechnung stammt von Polanyi und findet sich z. B. bei G. Sachs und E. Schiebold[1]). Der Radius r des Debye-Scherrer-Kreises, auf den eine bestimmte Netzebene reflektieren soll, ist durch die Wellenlänge der be-

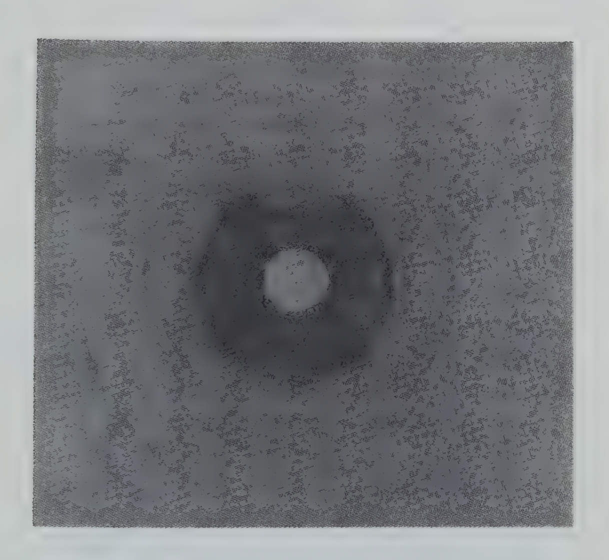


Fig. 1. Faserdiagramm des Chalzedons von Olomuczan. Kupfer K-Strahlung, Faser ⊥ Röntgenstrahl.

nutzten monochromatischen Röntgenstrahlung, den Abstand Präparat—Platte und die Gitterkonstanten des betreffenden Materials gegeben. Der Winkel, unter dem diese Netzebene ein Reflexionsmaximum gibt, sei definiert als der Winkel ε, den die Verbindungslinie zwischen Plattenmitte und Interferenzmitte mit der senkrechten Mittellinie der Platte bildet. Die Faserachse soll, wie es bei den Aufnahmen der Fall war, senkrecht von oben nach unten verlaufen. δ sei der Winkel zwischen der Netzebenennormalen und der Faserachse und ϑ der Braggsche Reflexionswinkel, dann ist $\cos \varepsilon = \frac{\cos \delta}{\cos \vartheta}$. Die Winkel δ wurden im

1) Z. Ver. Dtsch. Ing. **1925**, 1557.

vorliegenden Fall der stereographischen Projektion entnommen. Tab. I zeigt Vermessung und Auswertung der in Fig. 1 gezeigten Aufnahme von Chalzedon von Olomuczan.

Tabelle I.

Vermessung und Auswertung des Faserdiagramms des Chalzedons von Olomuczan.

Nr.	r in mm	Intensitäten	Ind.	ε gemessen		ε berechnet	
1	10	st.	$\{10\bar{1}0\}$	26°	90°	28,2°	90°
2	13	s. st.	$\{10\bar{1}1\}$	45°	90°	45,4°	90°
3	21	m.	$\{11\bar{2}0\}$	57°	0°	58,2°	—
4	22	m.	$\{10\bar{1}2\}$	62°	90°	60°	90°
5	24	m.	$\{20\bar{2}0\}$	20°[1]	90°	21°	90°
6	27	sch.	$\{20\bar{2}1\}$	klein[2]	90°	28,6°	90°
7	32	m.	$\{11\bar{2}2\}$	36°	68°	35,4°	65,6°

Es ist jeweils für vier identische Maxima der Mittelwert angegeben. Die Indizierung erfolgte in der üblichen Weise durch Berechnung der Sinusquadrate, wobei für die Gitterkonstanten von Tiefquarz die Werte von Harrington[3]) $a = 4{,}90$ und $c = 5{,}39$ benutzt wurden. Die berechneten Winkel ε erhält man dann, wenn für die Faserachse $[1\bar{1}00]$, die Normale zum trigonalen Prisma, als Faserachse angenommen wird. Es zeigt sich, daß alle berechneten Interferenzen und, mit einer einzigen Ausnahme, nur diese Interferenzen als Maxima auftreten. Wenn die Wahl der Faserachse richtig ist, so muß man durch geeignete Schiefstellung der Faser zum Röntgenstrahl um etwa 19° die diatrope, d. h. zur Faserachse senkrechte Netzebene zur Reflexion bringen können. Dies wurde auch versucht, und zwar wurde die Faser in der durch Röntgenstrahl und Faserachse gebildeten Ebene so geneigt, daß die diatrope Netzebene auf die untere Hälfte der senkrechten Mittellinie der Platte reflektieren mußte. Auf dem so erhaltenen Diagramm tritt diese Interferenz mit großer Intensität auf. Die beträchtliche Breite der Interferenzmaxima zeigt, daß die Lage der Einzelkristallite im Aggregat eine starke Streuung aufweist. Dies erlaubt uns auch, die einzigen überzähligen Interferenzen in Tab. I zu deuten, nämlich die von $(11\bar{2}0)$ mit $\varepsilon = 0°$. Sie stammen von der diatropen Ebene, die eben wegen der starken Streuung der Lage der Einzelkristallite zur Reflexion kommt. Dies wurde erst bei der zur Reproduktion bestimmten, stark überexpo-

1) Nur auf einer Hälfte des Diagramms meßbar.

2) Die zur senkrechten Mittellinie symmetrischen Interferenzen sind zu einem Bogen verschmolzen und können nicht mehr gemessen werden.

3) Am. J. Sci. 13, 467. 1927.

nierten Aufnahme bemerkt, auf schwächer exponierten Aufnahmen fehlen diese Interferenzen. Obgleich nun die Lagen der Einzelkristallite im Aggregat eine starke Streuung aufweisen, ist doch die röntgenographisch gefundene Richtung der Faserachse schon durch die Lage der sechs Maxima auf dem Kreise von $\{10\bar{1}0\}$ eindeutig bestimmt und die Lage aller anderen Interferenzen eine Bestätigung des gefundenen Faserbaues.

Der Chalzedon mit dem Etikett »wahrscheinlich Island« bildet eine ebene Platte, die optisch beobachtete Faserrichtung liegt senkrecht zur Plattenebene. Bei ihm ist die Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Lage der Interferenzen nicht ganz so gut wie an dem vorhergehenden Chalzedon. Das benutzte Präparat hatte etwa die Größe $0{,}3 \times 0{,}4 \times 1{,}5$ mm und zeigte zwischen gekreuzten Nicols ziemlich

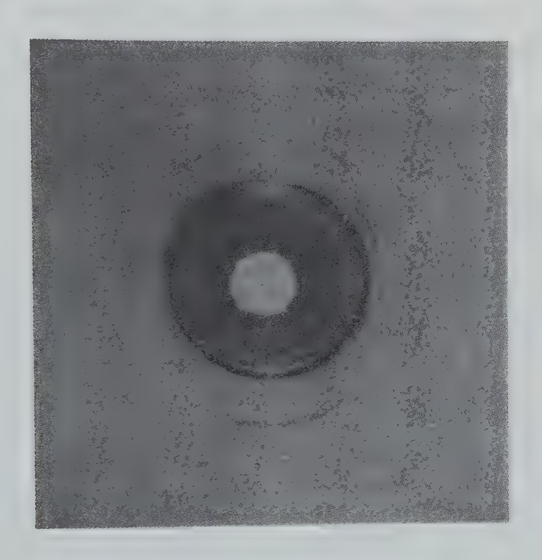


Fig. 2. Faserdiagramm des Chalzedons von Island. *Cu-K*-Strahlung, Faser $\perp$ Röntgenstrahl.

gut parallele Fasern in der Längsrichtung des Präparates. Das beobachtete Röntgendiagramm zeigt Fig 2. Man sieht, die Ausbildung der Maxima ist zwar für eine Reihe von Netzebenen noch deutlich und auf etwa 5° meßbar, aber nicht so scharf wie beim Chalzedon von Olomuczan. Außerdem liegt hier offenbar eine andere, wieder niedrig indizierte, Orientierung vor. Aufnahmen, bei denen die zum Röntgenstrahl senkrechte Faser gedreht wurde, zeigten immer dasselbe Diagramm mit einer Verschmierung der Maxima bei den höher indizierten Netzebenen. Sie wird dadurch

hervorgerufen, daß Drehachse und Faserrichtung nicht ganz genau zusammenfallen. Eine Durchstrahlung längs der Faser zeigte ein System konzentrischer Kreise ohne Maxima. Es handelt sich demnach auch hier wieder um ein einfaches Faserdiagramm. Tab. II zeigt Vermessung und Auswertung der Aufnahme des Chalzedons von Island.

Tabelle II.
Vermessung und Auswertung des Faserdiagramms des Chalzedons von Island.

Nr.	r in mm	Intensitäten	Ind.	ε beobachtet		ε berechnet	
1	11	st.	$\{10\bar{1}0\}$	0°	58°	—	60°
2	14	s. st.	$\{10\bar{1}1\}$	30°	68°	36°	67°
3	21	m.	$\{11\bar{2}0\}$	26°	90°	24°	90°
4	23	m.	$\{10\bar{1}2\}$	70°	nicht meßbar	73°	56°
5	26	m.	$\{20\bar{2}0\}$	0°	ca. 60°	—	58°
6	34	m.	$\{11\bar{2}2\}$	45°	90°	45°	90°

r und ε haben dieselbe Bedeutung wie in Tab. I. Die berechneten Winkel ε erhält man, wenn die Richtung $[11\bar{2}0]$, die Normale zum Prisma erster Stellung, als Faserachse genommen wird. Es treten auch hier alle berechneten Maxima auf, von denen allerdings eines bei $(10\bar{1}2)$ so schwach und so breit ist, daß es nicht gemessen werden kann. Außerdem reflektiert wieder die diatrope Netzebene, diesmal in erster Ordnung oben und unten, in zweiter Ordnung nur oben. Dies und die verschiedene Intensität ihrer Reflexe ($r = 11$, $\varepsilon = 0°$) zeigt, daß die Faserrichtung des Präparats nicht genau senkrecht zum Röntgenstrahl stand. Der Fehler beträgt etwa 4°. Es wurde wieder durch Schiefstellen der Faser um 15° gegen den Röntgenstrahl eine Aufnahme gemacht, die diatrope Ebene $(10\bar{1}0)$ gab jetzt nur einen Reflex in erster und einen in zweiter Ordnung auf einer Plattenhälfte. Da die Braggschen Reflexionswinkel für die beiden Ordnungen 10° und 21° sind, kann man aus der ersten Aufnahme (Fig. 2) abschätzen, daß die Streuung der Einzelkristallite über 30°, aus der zweiten Aufnahme, daß sie nicht über 40° betragen kann. Einzelne Fasern können also noch auf einem Kegel mit dem maximalen Winkel von 30—40° liegen. Die mittlere Abweichung solcher Fasern beträgt dann bis zu 15—20°.

In den Präparaten der übrigen untersuchten Chalzedone ist die Orientierung der Fasern zu unregelmäßig, infolgedessen sind die Interferenzen zu unscharf, als daß sie so wie die beiden vorhergehenden Chalzedone ausgewertet werden könnten. Immerhin läßt sich aus den Diagrammen eines Chalzedons mit der Bezeichnung »Uruguay« und eines anderen

Chalzedons von Island erkennen, daß sie Fasern nach [11$\bar{2}$0] besitzen, also wie der erste Chalzedon von Island gebaut sind. Die Neigungen der Fasern gegeneinander sind hier nur größer als in dem ausgewerteten Präparat. Bei einem Chalzedon von Ferrol läßt das Diagramm Fasern nach [1$\bar{1}$00] vermuten.

Dieser Faserbau ist nach dem Gross-Möllerschen Auswahlprinzip nicht ohne weiteres zu erklären, da die Richtung des größten Kristalldurchmessers beim Quarz wohl stets die c-Achse ist, auch bei den Quarzen, die nur die Rhomboeder zeigen. Aber schon bei Quarzen, die sicher bei niedrigen Temperaturen gebildet sind, wie sie z. B. in kalkreichen Sedimenten vorkommen, tritt etwas mehr als bei den Kluftquarzen das Wachstum in der Richtung der Hauptachse hinter dem in der Richtung senkrecht zu ihr zurück. Auf diese Erscheinung in Zusammenhang mit der Optik des Chalzedons hat bereits Kalb[1]) hingewiesen. Man wird also annehmen müssen, daß unter den Bedingungen des Auskristallisierens des Kieselsäuregels die beiden anderen Wachstumsrichtungen so bevorzugt werden, daß sie zu den beobachteten Faseraggregaten führen. Die Annahme, daß es sich bei diesen Fasern um Pseudomorphosen nach einer anderen Modifikation handele, wie dies Böhm[2]) für roten Glaskopf zeigen konnte, findet in den bisherigen Beobachtungen keine Stütze. Versuche bei 105° aus Kieselsäuregelen und -solen allein und unter Zusatz kleiner Mengen HCl, $NaOH$ oder $CaCO_3$ Chalzedon herzustellen, ergaben auch nach einer Versuchsdauer von 18 Wochen noch keine Produkte, die Röntgeninterferenzen von Kristallen zeigten.

Auch die Möglichkeit, daß es sich gar nicht um Fasern handelt, sondern um Schichten submikroskopischer Quarzkriställchen in Opal, muß erwogen werden. Wenn diese Kriställchen nur soweit geordnet sind, daß entweder eine Fläche des Prismas erster Stellung {10$\bar{1}$0} oder die beim Quarz sehr selten beobachtete Fläche {11$\bar{2}$0} des trigonalen Prismas in der Schichtebene liegt, so würden dieselben Röntgeninterferenzen entstehen, wie wir sie beobachteten. Dann müßte aber die Orientierung in allen oder doch sehr vielen übereinanderliegenden Schichten gleichbleibend einer der beiden oben genannten Bedingungen folgen. Wenn nur eine Richtung als Faserachse auftreten würde, wäre eine solche Deutung vielleicht zulässig, daß aber zwei solcher Orientierungen streng durchgeführt vorkommen, macht es mindestens höchst wahrscheinlich, daß es sich um echte Fasern handelt.

---

1) Ctbl. Min. **1923**, 42.

2) Z. Krist. **68**, 567. 1928.

Der Faserbau läßt sich durch optische Untersuchungen bestätigen. Wir haben hierzu besonders die beiden röntgenographisch sicher identifizierten Chalzedone benutzt. Der Chalzedon von Island ergab als Brechungsindizes für *Na*-Licht nach der Einbettungsmethode bestimmt in der Faserrichtung 1,532 ± 0,001, quer zur Faserrichtung 1,538 ± 0,001. Ähnliche Werte ergab der Chalzedon von Olomuczan. Die Doppelbrechung ist also merklich niedriger als die von Quarz. Das läßt sich dadurch erklären, daß das Faseraggregat außer der Eigendoppelbrechung des Quarzes noch eine Formdoppelbrechung besitzt. Diese würde Stäbchendoppelbrechung sein, also positiv in Bezug auf die Längsrichtung der Fasern. Durch die positive Formdoppelbrechung würde die negative Eigendoppelbrechung erniedrigt werden. Eine Voraussetzung für diese Annahme ist, daß die Teilchen klein gegen die Lichtwellenlänge sind. Dies ließ sich nicht direkt bestätigen, da die Teilchen immerhin zu groß sind, als daß eine Linienverbreiterung bei Pulveraufnahmen eintritt, der Durchmesser der Fasern liegt also über 40 mμ. Die optische Untersuchung kann ebenfalls direkt keine Anhaltspunkte über den Faserdurchmesser geben, da sich nicht unterscheiden läßt, ob die beobachteten Fasern einheitlich oder selbst wieder Faserbündel sind. Indirekt läßt sich aber der Beweis für die Mitwirkung der Formdoppelbrechung dadurch führen, daß die Doppelbrechung bei Tränken des Chalzedons mit Flüssigkeiten verschiedener Lichtbrechung sich ändert. Die positive Formdoppelbrechung muß geringer werden, die negative Eigendoppelbrechung also stärker hervortreten, wenn das die Fasern umhüllende Medium einen Brechungsindex hat, der in der Nähe der Indizes des Quarzes liegt. Der Chalzedon von Olomuczan zeigt eine äußere, etwa 1 mm dicke, poröse Rinde, darunter dichten Chalzedon. Die Rinde läßt sich mit Flüssigkeiten leicht tränken. Sie zeigt das Röntgendiagramm wie Fig. 1 und wurde zu den in Tab. III mitgeteilten Messungen der Doppelbrechung benutzt. Diese wurde mit dem Kompensator von Berek bei weißem Licht gemessen, da die Be-

Tabelle III.
Doppelbrechung des porösen Chalzedons von Olomuczan.

Brechungsindizes der Flüssigkeit	Doppelbrechung gemessen	Doppelbrechung berechnet m. 6,18% Porenvolumen	Doppelbrechung berechnet mit 3% Porenvolumen
1,333	0,0061	0,0047	0,0058
1,360	0,0062	0,0051	0,0061
1,542	0,0066	0,0065	0,0068
1,555	0,0066	0,0065	0,0068
1,657	0,0064	0,0060	0,0065

stimmung der Doppelbrechung im monochromatischen Licht wegen der geringen Lichtstärke zu große Fehlerquellen ergab. Die Werte sind Mittelwerte. Gemessen wurde die maximale Doppelbrechung, es kommen auch Partien vor, bei denen die c-Achse ungefähr parallel zur Mikroskopachse liegt. Als Einbettungsflüssigkeiten wurden Wasser, Alkohol, Mischungen von Nitrobenzol mit Xylol und mit Monobromnaphthalin, sowie reines Monobromnaphthalin verwendet.

Aus der Differenz der Dichten, die Splitterchen der Rinde bei der Schwebemethode anfänglich, 2,435, und nach Tränken mit der schweren Flüssigkeit (Azetylentetrabromid und Benzol), 2,590, zeigten, wurde versucht, das Porenvolumen zu ermitteln.

Eine genauere Methode konnte wegen der geringen Menge des Materials nicht angewandt werden. Aus dem Porenvolumen, das zu 6,18 Volumprozent gefunden wurde, und den Brechungsexponenten des Chalzedongerüstes wurde die Doppelbrechung des Aggregates berechnet. Die Formeln für die Berechnung stammen von Wiener[1]). Sie lauten für zylindrische Teilchen:

$$n_a^2 = \delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2$$

$$n_0^2 = n_2^2 \frac{(\delta_1 + 1)\, n_3^2 + \delta_2 \cdot n_2^2}{(\delta_1 + 1)\, n_2^2 + \delta_2 \cdot n_3^2}$$

n_a ist der Brechungsindex des Aggregates in der Faserrichtung,
n_0 ist der Brechungsindex des Aggregates senkrecht zur Faserrichtung,
n_1 ist der Brechungsindex des Chalzedongerüstes in der Faserrichtung,
n_3 ist der Brechungsindex des Chalzedongerüstes senkrecht zur Faserrichtung,
n_2 ist der Brechungsindex des Zwischenmittels,
δ_1 und δ_2 sind die relativen Volumina der beiden Mischbestandteile, ihre Summe ist gleich 1.

In den ursprünglichen Formeln ist $n_1 = n_3$, da sie sich auf isotrope Medien beziehen. Die Brechungsindizes des Chalzedongerüstes in den beiden Richtungen sind mit der Einbettungsmethode ermittelt. Der Fehler hierbei, der dadurch entsteht, daß sich mit der Durchtränkung auch der Brechungsindex ändert, liegt innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung. Die Werte betragen für Na-Licht 1,534 und 1,541. Setzt man diese Werte als n_1 und n_3 in die Formeln ein, so ergeben sich als Differenz

1) Ausführliche Angaben darüber bei Ambronn und Frey: „Das Polarisationsmikroskop". Leipzig 1926 und bei M. Wächtler: „Über die Doppelbrechungserscheinungen in Kolloiden". Fortschr. Min. 12, 119—192. 1927.

$n_0 - n_a$ die als berechnete Doppelbrechung in die Tabelle eingetragenen Zahlen.

Die Tabelle zeigt, daß der berechnete Einfluß auf die Doppelbrechung größer ist als der beobachtete. Offenbar ist das Porenvolumen zu groß angenommen. Wirksam sind nur Poren, die klein gegen die Lichtwellenlänge sind. Nimmt man ein wirksames Porenvolumen von 3 Volumprozent an, so erhält man Werte, die mit den Beobachtungen besser übereinstimmen, eine stärkere Abweichung ist nur bei den niedrigen Einbettungsmitteln zu beobachten. Eine Berechnung nur mit den üblichen Mischungsformeln müßte eine gleichbleibende Doppelbrechung ergeben, die Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Einbettungsmittel beweist also die Mitwirkung der Formdoppelbrechung.

Die Doppelbrechung des Fasergerüstes selbst mit 0,007, wie sie aus den Brechungsindizes folgt, ist ebenfalls eine Folge der Formdoppelbrechung. Offenbar enthält das Gerüst außer Quarz noch Opal. Diesen Opalgehalt kann man aus der Dichte des Chalzedons nach vollkommenem Tränken und der Dichte des Quarzes bei derselben Temperatur, 2,651, berechnen. Unter Annahme einer Opaldichte von 2,1 ergeben sich dann 11 Volumprozent Opal, also ist δ_2 der Formel $= 0{,}11$, $\delta_1 = 0{,}89$, Setzt man diesen Wert ein und für n_1 und n_3 die Werte für $\omega = 1{,}5443$ und $\varepsilon = 1{,}5533$ von Quarz, und für Opal einen Wert, der nach Kokta[1]) etwa der Dichte 2,1 entspricht, 1,4531, so findet man für n_a 1,5345 und für n_0 1,5420, also eine recht gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten 1,534 und 1,541.

Auch für die dichte Ausbildung des Chalzedons von Olomuczan läßt sich eine solche Rechnung durchführen. Hier ist auch eine weitere Kontrolle durch den Wassergehalt möglich. Der Gewichtsverlust beim Trocknen des feinen Pulvers ($D < 0{,}06$ mm) im Trockenschrank bei 105° C ergab in zwei Proben 0,05 und 0,16% H_2O, die beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen wurden. Durch Glühen im elektrischen Tiegelofen bei etwa 850° C verloren die Proben noch 0,91% und 1,00%. Aus der gemessenen Dichte 2,56 ergibt sich ein Opalgehalt von 14 Volumprozent oder 10,9 Gewichtsprozent. Rechnet man nur mit dem Glühverlustwasser, aber mit dem maximalen Wert von 1%, so entspricht das einem Wassergehalt des Opals von 9,18 Gewichtsprozent. Wegen des hohen Wassergehaltes muß man eine Dichte des Opals von 2,00 in die Rechnungen einsetzen. Als Brechungsindex für solchen Opal findet man bei Kokta

1) Die Daten wurden einer Arbeit von Kokta entnommen. Rozpravy II. tř Čes. Akad. **40**, Nr. 21. 1930 (tschechisch, ausführl. Referat: N. Jb. Min. **1931**, 465).

1,441. Setzt man die Werte in die Gleichungen für Formdoppelbrechung ein, so erhält man $n_a = 1,5303$, $n_0 = 1,5370$. Die beobachteten Brechungsindizes für *Na*-Licht sind 1,530 und 1,537. Auch bei Berücksichtigung des adhärierenden Wassers oder des niedrigeren Wertes des Glühverlustwassers erhält man ähnliche Resultate.

Diese gute Übereinstimmung könnte vielleicht so gedeutet werden, daß die äußere Kruste gealterten wasserärmeren Opal enthält. Das aus der Differenz zwischen den Opaldichten 2,0 und 2,1 zu errechnende Porenvolumen ist jedoch nur 0,3 Volumprozent. Es muß also außerdem auch Opal aus der Rinde herausgelöst worden sein.

Weniger einfach liegen die Verhältnisse beim Chalzedon von Island. Zwar ergibt auch hier die Berechnung aus der Dichte ein Opalvolumen, mit dem man die Rechnung unter Zugrundelegen eines plausiblen Brechungsindexes durchführen kann. Nicht in Übereinstimmung damit steht aber der hohe Wassergehalt dieses Chalzedons. Das Pulver (Durchmesser $< 0,06$ mm) verliert bei 105° C in zwei Proben nur 0,11% und 0,15%, die es beim Stehen an der Luft wieder aufnimmt. Beim Erhitzen auf etwa 850° C im elektrischen Tiegelofen gab es in zwei Proben noch 1,40 und 1,46% Wasser ab. Der Gesamtwasserverlust betrug 1,51 und 1,61%. Ein einheitliches Stück Chalzedon von 0,66 g verlor im Trockenschrank bei 105° C 0,12%, beim Glühen im Tiegelofen 1,47% Wasser; Gesamtwasser also 1,59%. Daß es sich bei dem Glühverlust um Wasser handelt, wurde durch eine Kontrollbestimmung nach Penfield nachgeprüft. Behandlung mit Salzsäure und Abrauchen des Rückstandes mit Flußsäure ergab überdies, daß in diesem Chalzedon außer Kieselsäure und Wasser nur Spuren von Verunreinigungen enthalten sein können. Versucht man den Wassergehalt mit der Dichte des Chalzedons in Übereinstimmung zu bringen, so ergibt sich, daß der beigemengte Opal einen unwahrscheinlich hohen Wassergehalt besitzen müßte. Die beobachtete Dichte des Chalzedons von Island ist 2,574, das ergibt bei einer Opaldichte von 2,0 11,7 Volumprozent Opal = 9,08 Gewichtsprozent. Dieser Opal müßte, wenn man nur das Glühverlustwasser 1,44% berücksichtigt, 15,85% Wasser enthalten. Das ist sehr unwahrscheinlich und würde auch mit den weiter unten mitgeteilten Löslichkeitsbestimmungen im Widerspruch stehen. Auch die Möglichkeit, daß dieser Chalzedon nur aus Quarz mit Wassereinschlüssen bestünde, ist mit den optischen Daten nicht in Übereinstimmung zu bringen. Man müßte, um den gefundenen Gesamtwassergehalt mit der Dichte in Einklang zu bringen, noch die Zusatzhypothese machen, daß auch Luftporen vorhanden sind. Bei 1,56% Wasser ergeben sich dann 4 Volumprozent Wasser und 0,4 Volumprozent

Luft. n_a würde dann 1,5364 und n_0 1,544 sein, also sehr weit von den gemessenen Werten, 1.532 und 1,538, abweichen.

Eine Berechnung der Dichte auf Grund der Annahme der Beimengung von normalem Opal und von Luft führt ebenfalls nicht zum Ziel. So bleibt zur Erklärung des Wassergehaltes nur übrig, anzunehmen, daß Opal und Wasser nebeneinander vorkommen. Der gefundene Wassergehalt würde also zwischen einem Opalwassergehalt und freiem Wasser so aufzuteilen sein, daß die Dichte des Chalzedons herauskommt. Dies wurde für zwei Opale, einen mit der Dichte 2,1 und 6% Wassergehalt und einen mit der Dichte 2,0 und 9% Wassergehalt graphisch ermittelt. Bei diesen Rechnungen wurde nur der Glühverlustwassergehalt, im Mittel 1,44%, benutzt, weil wegen der ungleichmäßigen Verteilung der Poren das adhärierende Wasser nicht berücksichtigt werden kann. Als Brechungsindizes wurden für den spezifisch schwereren Opal 1,4531 und für den leichteren 1,441, wieder nach Kokta (l. c.), eingesetzt. Der Brechungsindex des Zwischenmittels wurde nach der Formel von Christiansen aus denen des Opals und des Wassers und ihren Volumanteilen berechnet. Für den dichteren Opal ergaben sich 3,45 Gewichts% und 1,13% freies Wasser und für den Chalzedon die Brechungsindizes $n_a = 1,5338$, $n_0 = 1,5410$, für den leichteren 3,77% Opal und 1,22% freies Wasser und für den Chalzedon die Brechungsindizes $n_a = 1,5337$ und $n_0 = 1,5409$. Gemessen waren für Natriumlicht $n_a = 1,532 \pm 0,001$, $n_0 = 1,538 \pm 0,001$. Die Übereinstimmung ist nicht besonders gut, weil die Fehlerquellen offenbar durch die verschiedenen willkürlichen Annahmen, und besonders durch die ungleichmäßige Ausbildung des Chalzedons, z. B. auch die Neigung der Fasern, ziemlich groß sind.

Unter der Annahme, daß nicht das Maximum der Doppelbrechung beobachtet wurde, also in den Fasern die c-Achse nicht senkrecht zur Mikroskopachse lag, sondern einen Winkel von 70° mit ihr bildete, erniedrigen sich die errechneten Ziffern für n_0 um etwa 0,001.

Die Erscheinungen, die der Chalzedon bei konoskopischer Betrachtung liefert, sind ebenfalls im Einklang mit dem röntgenographisch gefundenen Faserbau. In Schliffen parallel zur Faserrichtung kann man zuweilen Stellen finden, die keine Doppelbrechung erkennen lassen. Sie zeigen das einachsig positive Achsenbild des Quarzes, hier steht also die c-Achse in den Fasern für ein größeres Bündel gleichmäßig senkrecht zur Schliffebene. Die Stellen maximaler Doppelbrechung zeigen ein Achsenbild, das wie das zweiachsiger Kristalle mit positiver Mittellinie aussieht. Solche Achsenbilder können durch Überlagerung entstehen,

wie dies schon Hein[1]), der dieselben Beobachtungen machte, vermutete. Sie lassen sich leicht nachmachen, z. B. durch Übereinanderlegen eines Quarzplättchens senkrecht *c* und eines Plättchens parallel *c* oder noch besser parallel einer Rhomboederfläche.

Ein direktes Verfahren, den Opalgehalt in Chalzedonen zu bestimmen, hat Heinz[2]) angegeben. Er behandelt das Pulver zwei Stunden lang mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad und sieht die Menge der dabei gelösten Kieselsäure als Opalgehalt an. Daß auch Quarz in feiner Verteilung in Kalilauge löslich ist, ist seit Lunge und Millberg (1897) bekannt und auch in Lehrbüchern der Analyse mitgeteilt. Trotzdem wurde das Verfahren von Heinz an drei verschiedenen Chalzedonen und einem Achat nachgeprüft und auf den Zeitraum von 1—5 Stunden ausgedehnt, um festzustellen, ob etwa eine merkliche Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit eintritt, wenn der Opal aufgelöst ist. Dafür haben sich keine Anhaltspunkte ergeben, wie die Tab. IV und Fig. 3 zeigen.

Tabelle IV.
Gewichtsverlust von Chalzedonen in 10%iger Kalilauge.

Nr.	Herkunft	In Lösung gegangen bei einer Behandlungsdauer von					Brechungs-indizes (weißes Licht)	Dichte
		1 Std.	2 Std.	3 Std.	4 Std.	5 Std.		
I.	Uruguay	24,5	49,3	62,2	65,0	—	1,534 1,540	2,588
II.	Ferrol	27,1	56,9	60,6	—	—	1,5345 1,5405	2,584
III.	Island	8,2	19,2	30,0	48,2	58,4	1,531 1,5375	2,574
	Kontrollbest.	—	18,3	—	—	—	—	—
IV.	Rochlitz (roter Korallenachat)	1,94	4,16	5,58	5,53	—	1,535 1,541	2,621

Es zeigt sich keine Bevorzugung der Zweistundenbehandlung, bei zwei Proben ist nach etwa drei Stunden die Auflösung beendet, bei einer anscheinend nach vier Stunden und der Chalzedon von Island zeigt auch nach fünf Stunden keine Abnahme der Löslichkeit. Es ist also nicht statthaft, von einer zweistündigen Behandlung mit 10%iger Kalilauge auf den Opalgehalt zu schließen. Die Löslichkeit in Kalilauge scheint auch keinen Gang mit Lichtbrechung und Dichte zu besitzen.

1) N. Jb. Min. Blge. Bd., 25, 182. 1908.
2) Chemie der Erde 4, 501. 1930.

Ein anderes Verfahren, den Opalgehalt zu ermitteln, stammt von Sjollema[1]). Er verwendet 33%ige wässerige kochende Lösung von Diaethylamin. Sie soll amorphe Kieselsäure bei achtstündiger Einwirkung ziemlich vollständig auflösen, Quarzpulver soll erst in zwei Tagen 1,2% seines Gewichtes verlieren. Die Gewichtsabnahme des Chalzedons von Island betrug bei siebenstündiger Einwirkung 2,2%, bei 16stündiger 2,81%. Diese Zahlen scheinen wenigstens annähernd zu den aus der Dichte bestimmten und zu optischen Messungen verwendeten

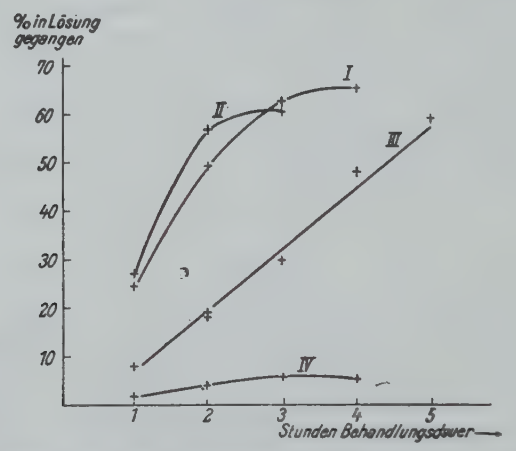


Fig. 3. Gewichtsverlust von Chalzedonen in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung mit 10%iger Kalilauge.

Opalmengen zu passen. Allerdings müßte doch wohl der Wassergehalt bei dieser Behandlung frei werden, also der Gewichtsverlust viel größer werden. Es handelt sich bei der Behandlung mit Diaethylamin wohl auch nur um einen ähnlichen Prozeß wie bei der Kalilauge, der nur sehr viel langsamer vor sich geht. Es erscheint also zur Zeit auch auf chemischem Wege nicht möglich, genaueres über die Opalgehalte zu erfahren. Immerhin zeigen die Rechnungen aus den Dichten, den Wassergehalten und den Brechungsindizes besonders beim Chalzedon von Olomuczan eine recht gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Auch die optischen Eigenschaften des Quarzins, der eine größere Doppelbrechung als der Quarz besitzt, werden sich unter der Annahme, daß der Quarzin aus Fasern $// c$ des Quarzes besteht, erklären lassen. In diesem Fall würde die positive Formdoppelbrechung die positive Eigendoppelbrechung überlagern, also verstärken. Wir konnten jedoch

1) J. landw. Chem. 50, 371. 1902.

kein Quarzinpräparat erhalten, das uns Röntgenaufnahmen und optische Untersuchungen ermöglichte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Möglichkeit, die Röntgenaufnahmen herzustellen.

Zusammenfassung.

Die röntgenographische Untersuchung von Chalzedonen verschiedener Herkunft ergab, daß diese Chalzedone aus Quarz bestehen, der in zwei Richtungen faserig gewachsen sein kann. Die eine Richtung [11$\bar{2}$0] steht senkrecht zum Prisma erster Stellung (Island), die andere [1$\bar{1}$00] senkrecht zur Kante dieses Prismas (Olomuczan).

Die beiden Chalzedone, die diese Typen am reinsten zeigen, wurden optisch untersucht. Ihre optischen Eigenschaften können mit ziemlich guter Übereinstimmung berechnet werden, unter der Voraussetzung, daß die Fasern außer ihrer in bezug auf die Längsrichtung negativen Eigendoppelbrechung noch positive Formdoppelbrechung besitzen. Als Zwischenmittel wurde Opal aus der Dichte berechnet und auf seine Eigenschaften aus dem Wassergehalt geschlossen. In einem Fall war es nötig, außer Opal auch freies Wasser anzunehmen.

Daß Formdoppelbrechung wirklich auftritt, konnte durch Beobachtung der Doppelbrechung porösen Chalzedons beim Einbetten in Flüssigkeiten mit verschiedenen Brechungsindizes nachgewiesen werden.

Die Behandlung des Chalzedons mit Kalilauge oder Diaethylamin erlaubt nicht, Schlüsse auf den Opalgehalt zu ziehen.

Rostock, Mineralogisch-geologisches Institut der Universität.

Eingegangen den 14. Januar 1933.

The Crystal Structure of Potassium Thiocyanate.

By

Harold P. Klug in Pasadena.

Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology
Contribution No. 351.

(With 2 figures.)

1. Indroduction.

The crystals of potassium thiocyanate[1]) used in this investigation were kindly furnished by Professor Linus Pauling of the Department of Chemistry of this Institute. They were small, wellformed crystals which had grown very slowly in a bottle of a water solution of *KNCS* by evaporation through the cork over a period of 16 or 17 years. Their form was plate-like with (100) and (010) predominating.

Groth[2]) gives the following data for this crystal: rhombic bipyramidal; $a:b:c = 1.779:1:1.819$. Winchell[3]) reports that the crystals are probably monoclinic. However, our Laue photographs perpendicular to (100) revealed two planes of symmetry at right angles to each other, and a two-fold axis. This is the required symmetry for diffraction effects in the orthorhombic system. This evidence suggests that Winchell's statement is in error.

Because of the extremely deliquescent nature of the crystals it was necessary to seal them in paraffin. For the longer exposures the crystals were mounted in paraffin on a thin glass microscope cover slip and a thin piece of cellophane was sealed over them. The structure determination has been made by means of data from Laue and oscillation photographs. Because of the large number of parameters rigorous deduction of the atomic arrangement from X-ray data alone was not possible.

---

1) *KNCS* crystals were also grown from acetone for this investigation but, as they were found to be needles along the *b* axis with the (101) prisms developed, little use was made of them.

2) P. Groth, Ch. Kryst. 2, 2. 1908. Engelmann, Leipzig.

3) A. N. Winchell, Microscopic Characters of Artificial Minerals. Wiley, New York, 1931, p. 183.

Instead, values for the parameters were predicted from chemical considerations and bond radii, and these values with small changes were shown to account satisfactorily for the observed intensities of a large number of reflections on the oscillation photographs.

2. The Unit of Structure.

Oscillation photographs were taken with MoK_α radiation by reflection from (100), (010) and (001). Laue photographs were taken with the incident beam parallel to and at small angles with the normal to (100), using the radiation from a tungsten target at a peak-voltage of 47.5 *kv*. Indices were assigned to the Laue spots by means of gnomonic projections. The spectral data from oscillation photographs of the three pinacoids (Tables I, II and III) lead to the following values for the fundamental translations.

$$a_0 = 6.66 \text{ Å}; \qquad b_0 = 7.58 \text{ Å}; \qquad c_0 = 6.635 \text{ Å}.$$

Using for the density the value[1]), $D_4^{20} = 1.886$, and the above values for the unit translations, the unit cell is found to contain 3.94 (4) molecules of *KNCS*. $n\lambda$ values calculated for the Laue spots on the basis of this unit lead to values down to 0.25 Å, the short wave-length limit, but not below. Application of the Polanyi formula to the layer lines of the oscillation photographs confirms these values for the unit translations.

Table I.
Spectral Data from (100) of *KNCS*.

Photograph No. 5.

$\{hkl\}$	d/n	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{80}$
100	6.672	4	0.5
200	$\frac{1}{2} \times 6.618$	125	96
300	$\frac{1}{3} \times 6.667$	50	30
400	$\frac{1}{4} \times 6.656$	5	1
500	$\frac{1}{5} \times 6.656$	75	96
600	$\frac{1}{6} \times 6.672$	8	23
700	$\frac{1}{7} \times 6.677$	4	18
800	—	1	1

Average $a_0 = 6.660$ Å.

1) International Critical Tables 1, 156. 1926. McGraw-Hill, New York.

Table II.
Spectral Data from (010) of *KNCS*.

Photograph No. 7.

$\{hkl\}$	Line	d/n	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{300}$
020	$MoK\alpha$	$\frac{1}{2} \times 7.603$	Medium	19
040	β	$\frac{1}{4} \times 7.567$	—	—
040	α	$\frac{1}{4} \times 7.607$	Strong	102
060	—	—	0	1
080	α_1	$\frac{1}{8} \times 7.566$	Weak	20
080	α_2	$\frac{1}{8} \times 7.566$		

Average $b_0 = 7.582$ Å.

Table III.
Spectral Data from (001) of *KNCS*.

Photograph No. 6.

$\{hkl\}$	d/n	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{300}$
002	$\frac{1}{2} \times 6.618$	10	40
004	$\frac{1}{4} \times 6.674$	1	1
006	$\frac{1}{6} \times 6.623$	5	23
008	$\frac{1}{8} \times 6.625$	2	4

Average $c_0 = 6.635$ Å.

The axial ratios calculated from the X-ray data are:

$$0.879 : 1 : 0.875.$$

These are in agreement with those of Groth if his a and c are halved and interchanged:

$$0.9095 : 1 : 0.8895.$$

All indices in this paper are referred to the unit based on the X-ray data.

3. The Space Group.

The space group determination was based on data from the Laue photographs. All types of pyramidal planes were found to reflect in the first-order, thus requiring the lattice to be the simple orthorhombic, Γ_0. All types of prism planes reflected in the first-order (Table IV) except ($hk0$) where k is odd, and ($0kl$) with l odd. Since all of the prism planes of the type ($hk0$), k odd, and ($0kl$), l odd, in Table V were in po-

sition to reflect on some one of the Laue photographs, their absence has been considered a legitimate space group absence.

Table IV.
Observed First-order Prism Reflections on Laue Photographs.

Photograph No. 6		Photograph No. 8	
{*hkl*}	*nλ*	{*hkl*}	*nλ*
4.0.11	0.430	$3\bar{8}0$	0.402
2 0 9	.365	$1\bar{4}0$	.384
$10\bar{5}$	.421	1.10.0	.421
$1\bar{6}0$	.305	0 5 2	.431
0 3 2	.300	0 1 2	.443
0 1 2	.373	$05\bar{2}$	.417

Table V.
Prism Planes in Position to Reflect in the First-order on Laue Photographs but Found to be Absent.

Photograph No. 6		Photograph No. 8	
{*hkl*}	*nλ*	{*hkl*}	*nλ*
2 9 0	0.498	$4\bar{9}0$	0.444
2.11.0	.357	$4.\overline{11}.0$	.278
2.13.0	.272	$2\bar{7}0$	.294
3.11.0	.467	2.11.0	.491
1 7 0	.480	1 9 0	.487
$1\bar{5}0$	.466	0 5 1	.493
$2\bar{9}0$	.298	0 7 3	.302
$2.\overline{11}.0$	.310	0 5 3	.358
		0 2 3	.352
		$05\bar{1}$	.481
		$07\bar{3}$	.290
		$05\bar{3}$	.345

The observed absences are required by two orthorhombic space groups, C_{2v}^5 and V_h^{11}. It has been found that a satisfactory structure based on V_h^{11} could be obtained.

4. The Prediction and Verification of the Atomic Arrangement.

Wyckoff's[1]) sets of four equivalent positions for V_h^{11} are the following when simplified and referred to the axes of this paper

1) Wyckoff, "The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups". Carnegie Institution Publication No. 318, Washington 1922, p. 63.

a: $0\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $0\,0\,\frac{1}{2}$.
b: $\frac{1}{2}\,0\,0$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$.
c: $u\,0\,\frac{3}{4}$, $\bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $\bar{u}\,0\,\frac{1}{4}$, $u\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$.
d: $u\,\frac{1}{4}\,v$, $\bar{u}\,\frac{3}{4}\,\bar{v}$, $\bar{u}\,\frac{1}{4}\,v+\frac{1}{2}$, $u\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}-v$.

Because of the great chemical similarity between $KNCS$ and $KNCO$, their crystal structures would be expected to be similar. Hendricks and Pauling[1]) have found that the structure of $KNCO$ is almost identical with that of KN_3, and that the N_3' and NCO' ions are linear. The structure of $KNCS$ would be expected to contain linear NCS' ions and to deviate from that of $KNCO$ only by the small changes resulting from substitution of the larger sulfur atoms for oxygen. The size of the unit cells are in accord with this prediction:

KN_3	$a_0 = 6.094$ Å	$a_0 = 6.094$ Å	$c_0 = 7.056$ Å	Tetragonal
$KNCO$	$a_0 = 6.070$ Å	$a_0 = 6.070$ Å	$c_0 = 7.030$ Å	Tetragonal
$KNCS$	$a_0 = 6.66$ Å	$c_0 = 6.635$ Å	$b_0 = 7.58$ Å	Orthorhombic.

No one of the C, S, and N atoms can occupy symmetry centers. This places them either in 3 sets of c or 3 sets of d, because neither a two-fold axis nor a plane of symmetry can intersect the figure axis of the NCS' group. The $K^{\cdot}$ ions in positions a and b with N, C, and S in 3 sets of c do not approximate the $KNCO$ structure, and, furthermore, the observation $(040) > (020)$ rules out this structure. $K^{\cdot}$ ions in positions a and b with N, C, and S in 3 sets of d will not lead to an approximation to the $KNCO$ structure. The remaining possibility, $K^{\cdot}$ ions in c and N, C, and S in 3 sets of d, does yield a satisfactory structure on the assumption of certain values for the parameters. Thus the positions of the atoms are fixed by seven parameters.

On a drawing (scale 1 cm = 1 Å) of the projection of the cell on (010), linear NCS' groups made up of a nitrogen atom of 1.77 Å radius[2]), distant 1.16 Å from the carbon atom, and a sulfur atom of 1.90 Å radius, distant 1.63 Å from the carbon atom, were so placed as to give a structure closely similar to that of $KNCO$, and at the same time satisfying the symmetry required by the X-ray data. These interatomic distances in the NCS' ion were based on Pauling's[3]) covalent bond radii and probable resonance between the two electronic structures,

1) S. B. Hendricks and L. Pauling, J. Am. chem. Soc. 47, 2904. 1925.

2) This is slightly larger than 1.62 Å found by Pauling for nitrogen atoms in KN_3. See Z. physikal. Ch. (B) 8, 326. 1930. In the end it proved to be too large, Pauling's value being more satisfactory.

3) L. Pauling, Pr. Nat. Acad. Washington 18, 293. 1932.

$:N:::C:\ddot{S}: \rightleftarrows :\ddot{N}::C::\ddot{S}:$, as was observed by Pauling (Ref. 8) for the NCO' ion. When the NCS' groups were placed so as to give the best fit they lead to the following predicted values for the parameters:

$4K^{\cdot}$ at $u\,0\,\frac{3}{4}$, $\bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $\bar{u}\,0\,\frac{1}{4}$, $u\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$, with $u_K \lessapprox 0.25$,
$4N$, $4C$, $4S$ at $u\,\frac{1}{4}\,v$, $\bar{u}\,\frac{3}{4}\,\bar{v}$, $\bar{u}\,\frac{1}{4}\,v+\frac{1}{2}$, $u\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}-v$,

with $u_N = 0.080$ $\quad v_N = 0.400$
$u_C = 0.205$ $\quad v_C = 0.280$
$u_S = 0.385$ $\quad v_S = 0.105$.

These parameter values can be checked by calculating the structure factors for various planes and comparing them with the observed intensities. In this case, neglecting extinction, a quantity proportional to the integrated intensity of reflection of the MoK_a line from a plane (hkl) is S^2, where

$$S = \left(\frac{1+\cos^2 2\Theta}{2\sin 2\Theta}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sum_n f_n e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)}$$

in which f_n is the usual atomic scattering factor for the nth atom. The f values used in this paper were obtained from Pauling and Shermans recent paper[1]). The quantity, S^2/constant, should approximately parallel the observed intensities. Inasmuch as the temperature factor has not been taken into account, the observed intensities will fall off more rapidly for high orders than the calculated intensities.

The structure factors based on the predicted parameters were in poor agreement with observed intensities for some planes. Since the contribution of the C and N atoms is small, slight errors in their parameters are of much less importance than in the case of the K and S atoms. Using the data from the various orders of $(h00)$ improved values of u_K and u_S were found by keeping u_C and u_N constant and varying u_K and u_S by small amounts from the predicted values. The same treatment was given v_S using data from the $(00l)$ planes. The best agreement between the calculated and observed intensities (Tables I and III) was obtained when $u_K = 0.212$, $u_S = 0.400$, $v_S = 0.095$, and the values for C and N as predicted above. (The values for the C and N parameters consequently have not been obtained from the X-ray data.) In Tables VI and VII intensity data are given for a number of additional planes on the oscillation photographs. The agreement, while not complete, is as

1) L. Pauling and J. Sherman, Z. Krist. 81, 26. 1932.

satisfactory as could be expected for the large number of parameters involved. The values of the parameters may be considered accurate to approximately ± 0.01.

Table VI.

Intensity Data from Reflections on Oscillation Photograph No. 5.

{hkl}	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{80}$	{hkl}	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{80}$	{hkl}	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{80}$
101	20.	32.	202	100.	159.	303	10.	10.
201	75.	52.	302	25.	52.	403	25.	25.
301	75.	121.	402	25.	35.	503	0.	4.8
401	10.	10.	502	15.	17.	603	10.	28.
501	0.	1.	602	3.	1.	703	3.	9.
601	8.	5.	702	4.	19.	803	1.	0.3
701	5.	3.	802	1.	3.	903	1.	7.6
801	2.	13.	902	4.	10.			

Table VII.

Intensity Data from Reflections on Oscillation Photograph No. 6.

{hkl}	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{300}$	{hkl}	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{300}$	{hkl}	Estimated Intensity	$\frac{S^2}{300}$
022	15	44	012	7	4.4	032	6	2.4
024	12	32	014	2	4.0	034	2	3.2
026	0	0	016	3	1.2	036	2	0.8
028	½	½	018	½	0.8	038	½	0.4

5. Discussion of the Structure.

Fig. 1 is a projection of the final structure on the (010) plane. The $K^{\cdot}$ ions are at distances of 0, $\frac{b_0}{2}$, and b_0 along the b axis. The dotted NCS' groups lie at $\frac{b_0}{4}$ and the solid ones at $\frac{3}{4}b_0$ along the b axis. The calculated distance between the nitrogen and sulfur atoms in a NCS' group is 2.94 Å. The distance expected for the electronic structure $:N:::C:\ddot{S}:$ is 2.97 Å. For the structure $:\ddot{N}::C::\ddot{S}:$ the distance is 2.95 Å. For resonance between these two structures a value of 2.79 Å is to be expected. Because of the uncertainty in the values of the parameters the value 2.94 Å found is not sufficiently accurate to be used to distinguish among the possible electronic configurations.

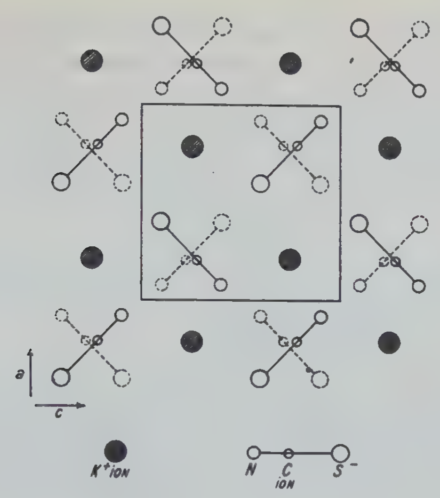


Fig. 1. Projection of the unit cell on (010).

Fig. 2 is an attempt to represent the manner in which the NCS' groups are packed together in one of the layers. The assumption of atomic domain radii of 1.96 Å and 1.63 Å for sulfur and nitrogen respectively in nonbonding contacts, allows the NCS' groups to pack together with very little interpenetration of electronic domains. The dotted circles represent potassium ions of radius 1.33 Å[1]) at a distance of $\frac{b_0}{4}$ above and below the NCS' layer.

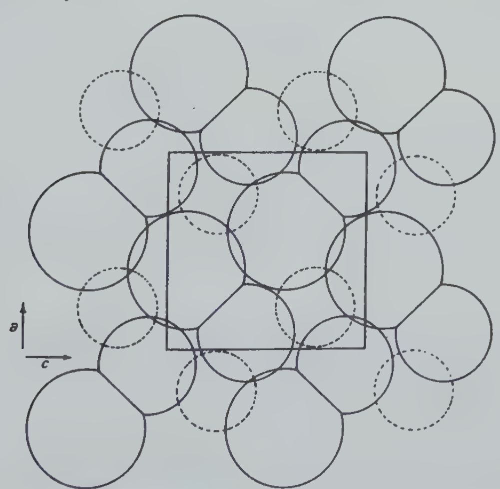


Fig. 2. Packing projection of one layer of thiocyanate groups on (010).

1) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. 49, 791. 1927.

The author wishes to express his thanks to Professor Linus Pauling for the crystals used in the investigation and for much help and valuable advice during the progress of the work. The author also wishes to acknowledge with gratitude the financial assistance of Carleton College, Northfield, Minnesota, which has made possible this investigation.

6. Summary.

The orthorhombic crystal *KNCS* has been investigated by means of Laue and oscillation photographs. It was found to have a 4-molecule unit cell of the following dimensions:

$$a_0 = 6.66\ \text{Å}; \qquad b_0 = 7.58\ \text{Å}; \qquad c_0 = 6.635\ \text{Å}.$$

The space group is probably V_h^{11}. By predicting a structure it was possible to satisfactorily evaluate the seven parameters fixing the positions of the atoms in the cell. The structure was found to be closely similar to that of *KNCO*.

Received: January, 13th, 1933.

Das Reflexionsvermögen und die Bireflexion des Rotnickelkieses.

Von

W. Faber in Freiberg i. Sa.

Untersuchungsmaterial.

Von einer Arbeit[1]) »Zur Kenntnis des Rotnickelkieses« her stand mir ein orientierter Anschliff von Rotnickelkies || (10$\bar{1}$0) zur Verfügung. Dieser sollte dazu benützt werden, die Reflexion und die Bireflexion des Rotnickelkieses zu bestimmen.

Die genaue Lage des Schliffes ist: ϱ ($\sphericalangle$ zwischen angeschliffener Fläche und (0001)) $= 90° \pm 20'$; φ ($\sphericalangle$ zwischen angeschliffener Fläche und Fläche (10$\bar{1}$0)) konnte nicht nachgeprüft werden, war jedoch auf etwa 1—2° richtig.

Der Anschliff enthielt noch ein anderes Kriställchen, das annähernd || (0001) angeschliffen war; die Lage wurde daran erkannt, daß der Schliff an dieser Stelle zwischen gekreuzten Nikols nur bei sehr starker Beleuchtung eben noch erkennbare Anisotropieeffekte zeigte.

So konnte an ein und demselben Anschliff das Reflexionsvermögen und die Bireflexion[2]) von Rotnickelkies an der Schnittlage || (10$\bar{1}$0) [$\mathfrak{R}_\varepsilon$ und $\mathfrak{R}_\omega$] und || (0001) [$\mathfrak{R}_\omega$] gemessen werden; die für $\mathfrak{R}_\omega$ gefundenen Werte mußten übereinstimmen.

Es liegt nahe, diese Schlifflage eines Kornes beinahe || (0001) in einem Anschliff || (10$\bar{1}$0) nicht als Zufall sondern als eine Zwillingsbildung aufzufassen. Sucht man nach einem Gesetz für diesen Zwilling: (10$\bar{1}$0) des ersten Kristalles fällt beinahe zusammen mit (0001) des Zwillingskristalls, so findet man: Zwilling nach (20$\bar{2}$3). Für ihn ist ϱ von (0001) des Zwillings-

---

1) Z. Krist. (A), **84**, 408. 1932. Dort ist auch die durch Analyse gefundene, genaue chemische Zusammensetzung des gemessenen Materials angegeben.

2) In den Bezeichnungen folge ich im allgemeinen M. Berek, »Das Problem der quantitativen Mikroskopie der Erzmineralien und seine Lösung«. Z. Krist. Teil I **76**, 396—430, Teil II **77**, 1—22. Vermieden werden jedoch die Bezeichnungen $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$; es bedeuten im folgenden $\mathfrak{R}_\omega$ das Reflexionsvermögen der ordentlichen, $\mathfrak{R}_\varepsilon$ das der außerordentlichen Welle. Als allgemeine Bezeichnung für die mittlere Reflexion eines Anschliffes wurde jedoch $\overset{1-2}{\mathfrak{R}}_h$ beibehalten.

kristalls $= 94°10'$, wenn für (0001) des Hauptkristalls $\varrho = 0°$ ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß ein derartiger Zwilling vorliegt.

Dann würde also der Anschliff || (0001) um $4°10'$ falsch liegen. Für das Reflexionsvermögen würde dies allerhöchstens einen Fehler von $-0{,}08\%$ ergeben. Da jedoch im Anschliff nicht die Komponente $\mathfrak{R}_{s'_{1-2}}$, für die der Fehler $0{,}08\%$ betragen würde, sondern der Mittelwert $\mathfrak{R}_h$ gemessen wurde, so beträgt der Fehler für den gemessenen Wert $\mathfrak{R}_\omega$ tatsächlich nur $-0{,}04\%$, während die Genauigkeit für die Reflexionsmessungen überhaupt nur zu $\pm 0{,}3\%$ anzusetzen ist. Die geringe falsche Lage des Schliffes || (0001) braucht demgemäß nicht berücksichtigt zu werden.

Apparatur und Methoden.

Die Messungen wurden mit einem Berekschen Spaltmikrophotometer der Firma E. Leitz ausgeführt. Gemessen wurde in rotem, orangem und grünem Licht mit Filtern, die von der Firma E. Leitz der Apparatur beigegeben werden. Es sind dies Schwerpunktsfilter mit ihren Schwerpunkten bei der C- bzw. D- bzw. E-Linie.

Messung in Luft.

Geeicht wurde die Apparatur mit einer 4 mm dicken, $\perp c$ geschnittenen Quarzplatte und zwar für das Polarisatorazimut $\chi_E = \frac{\pi}{4}$. Am Anschliff || $(10\bar{1}0)$ wurden dann die Ausschläge der Apparatur für die Objektazimute $\delta = 0$ (c-Achse || Einfallsebene) und $\delta = \frac{\pi}{2}$ (c-Achse $\perp$ Einfallsebene) kombiniert mit den Polarisatorazimuten $\chi_E = 0$ und $\chi_E = \frac{\pi}{2}$ bestimmt. Nach dem Vorschlag von M. Berek (s. Berek II, S. 5ff.) dienten die so erhaltenen Werte $\sigma_{0,0}$; $\sigma_{0,\frac{\pi}{2}}$; $\sigma_{\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2}}$ und $\sigma_{\frac{\pi}{2},0}$ zur Berechnung der Größen:

$$q_0 = \frac{\mathfrak{R}_{0,\frac{\pi}{2}}}{\mathfrak{R}_{0,0}} = \left(\frac{\sin \sigma_{0,\frac{\pi}{2}}}{\sin \sigma_{0,0}}\right)^2 \text{[1]} \quad \text{und}$$

$$q_{\frac{\pi}{2}} = \frac{\mathfrak{R}_{\frac{\pi}{2},0}}{\mathfrak{R}_{\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2}}} = \left(\frac{\sin \sigma_{\frac{\pi}{2},0}}{\sin \sigma_{\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2}}}\right)^2.$$

---

1) In Berek II, ist in (66) $q_0 = \frac{\mathfrak{R}_{0,0}}{\mathfrak{R}_{0,\frac{\pi}{2}}}$ und in (67) $q_0 = \left(\frac{\sin \sigma_{0,0}}{\sin \sigma_{0,\frac{\pi}{2}}}\right)^2$ angegeben. Wie aus den Ausführungen des theoretischen Teils auf S. 414 und den Formeln (52—58) ersichtlich ist, handelt es sich hier um einen Schreibfehler, auf

Die Bireflexion $\Delta\,\mathfrak{R}_h$ ergibt sich dann aus:

$$\Delta\,\mathfrak{R}_h = 2\frac{(q_0-1)\cdot(q_{\frac{\pi}{2}}-1)}{q_0\,q_{\frac{\pi}{2}}-1}\cdot\overset{1-2}{\mathfrak{R}_h} = \mathfrak{R}_\varepsilon - \mathfrak{R}_\omega .$$

Dabei bedeutet $\overset{1-2}{\mathfrak{R}_h}$ die mittlere Reflexion des Rotnickelkieses und $\mathfrak{R}_\omega$ bzw. $\mathfrak{R}_\varepsilon$ die beiden uniradialen Reflexionen; zu deren Bestimmung war somit noch die Messung der mittleren Reflexion $\overset{1-2}{\mathfrak{R}_h}$ bei dem Objektazimut $\delta = 0$ oder $\delta = \frac{\pi}{2}$ und dem Polarisatorazimut $\chi_E = 45°$ notwendig. Nähere Ausführungen s. Berek II.

Man vermeidet mit dieser umständlicheren Berechnungsart eine unmittelbare Messung der Reflexionswerte bei den Polarisatorazimuten $\chi_E = 0$ und $\chi_E = \frac{\pi}{2}$, deren Ergebnisse vom Einfallswinkel (schiefer Lichteinfall) abhängen (s. M. Berek I).

Die Reflexionsvermögen können nach Eichung mit Quarz auf graphischem Wege bestimmt werden; da dies jedoch nicht sehr genau ist, wurden sie im folgenden immer rechnerisch ermittelt, nach:

$$\mathfrak{R} = \frac{\sin^2\sigma_{\mathfrak{R}}\cdot\mathfrak{r}}{\sin^2\sigma_{\mathfrak{r}}}.$$

Dabei ist:

$\sigma_{\mathfrak{R}}$ = Ausschlag der Apparatur für das gesuchte Reflexionsvermögen.
$\sigma_{\mathfrak{r}}$ = Ausschlag der Apparatur für die Eichsubstanz (Quarz).
$\mathfrak{r}$ = Reflexionsvermögen der Eichsubstanz (Quarz).

Werte s. Berek II, S. 16.

---

den ich bei der Durchrechnung meiner Messungen aufmerksam wurde. Herr Prof. Berek teilte mir darüber brieflich mit.

Nach S. 414 ergibt $\chi_E = 0;\ \delta_1 = 0$ einen Wert für $\mathfrak{R}_1$
$= 0;\ \ = \frac{\pi}{2}$ $\mathfrak{R}_2$
$= \frac{\pi}{2};\ \ = \frac{\pi}{2}$ $\mathfrak{R}_1$
$= \frac{\pi}{2};\ \ = 0$ $\mathfrak{R}_2$

$$\text{also: } q_0 = \left(\frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1}\right)\chi_E = 0 \quad = \frac{\mathfrak{R}_{0,\frac{\pi}{2}}}{\mathfrak{R}_{0,0}} = \left(\frac{\sin\,\sigma_{0,\frac{\pi}{2}}}{\sin\,\sigma_{0,0}}\right)^2$$

$$q_{\frac{\pi}{2}} = \left(\frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1}\right)\chi_E = \frac{\pi}{2} \quad = \frac{\mathfrak{R}_{\frac{\pi}{2},0}}{\mathfrak{R}_{\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2}}} = \left(\frac{\sin\,\sigma_{\frac{\pi}{2},0}}{\sin\,\sigma_{\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2}}}\right)^2.$$

Jede einzelne Messung ist ein Mittelwert aus 20—30 Einzeleinstellungen, eine Meßreihe zur Bestimmung der Bireflexion in den drei Farben rot, orange und grün benötigte also etwa 500 Einzeleinstellungen.

Tabelle I.

Reflexionsmessungen in Luft.

Stativ *AM*; Objektiv 3a, Apertur 0,40; Spalt halb geöffnet; Apertur etwas verringert (*M*-Schraube).

Polarisator-azimut	Objektazimut, Richtung der c-Achse	Ausschläge der Meßapparatur und Reflexionsvermögen		
		rot	orange	grün
Eichung mit Quarz ⊥ c, 4 mm dick				
$\chi_E = \frac{\pi}{4}$		$9{,}05_2°$	$9{,}04_8°$	$8{,}86_5°$
Rotnickelkies-Messungen am Anschliff ‖ $(10\bar{1}0)$				
$\chi_E = 0$	↔	$32{,}3_0°$	$31{,}0_1°$	$26{,}4_9°$
	↕	$32{,}4_5°$	$31{,}3_0°$	$28{,}1_1°$
$\chi_E = \frac{\pi}{2}$	↔	$36{,}4_7°$	$35{,}0_1°$	$31{,}5_2°$
	↕	$35{,}3_6°$	$33{,}9_2°$	$28{,}9_9°$
$\chi_E = \frac{\pi}{4}$	↕	$34{,}4_8°$	$33{,}3_5°$	$28{,}9_9°$
Aus den Eichwerten und den Messungen folgt:	$\overset{1-2}{\mathfrak{R}_h}$	58,9%	55,9%	45,7%
	$\Delta\,\mathfrak{R}_h$	0,8	1,5	5,8
	$\mathfrak{R}_\omega =$	59,3%	56,7%	48,6%
	$\mathfrak{R}_\varepsilon =$	58,5%	55,2%	42,8%
Schliff ‖ (0001)				
$\chi_E = 45°$		$34{,}7_0°$	$33{,}7_5°$	$30{,}1_0°$
	$\mathfrak{R}_\omega =$	59,5%	57,1%	48,9%

Es sind dies die Werte der 3. Meßreihe, die nach einer großen Übung in dieser Messungsart erhalten wurden. Die Werte der vorhergehenden Meßreihen seien hier noch angegeben; beim endgültigen Meßresultat sind sie jedoch nicht berücksichtigt, da ihre Ergebnisse wegen geringerer Übung nicht so zuverlässig sind wie die der 3. Meßreihe. Eine Berück-

sichtigung dieser Meßreihen würde jedoch das endgültige Ergebnis kaum ändern.

		rot	orange	grün
1. Meßreihe	$\Delta \mathfrak{R}_h$	(1,7)	1,5	5,4
2. Meßreihe		0,6	1,6	6,1

Zwischen den verschiedenen Meßreihen war der Schliff neu aufpoliert worden, um den Einfluß der Politur kennen zu lernen. So ist $\overset{1-2}{\mathfrak{R}_h}$ der Mittelwert aus 3 Messungen mit verschiedener Politur, Abweichung der einzelnen Messungen $\pm$ 0,3%. Ist der Anschliff einmal sorgfältig poliert, so liegt ein etwaiger Einfluß der Politur innerhalb der Meßfehler.

Messung in Öl.

Zur Eichung der Apparatur für Zedernholzöl wurde ein Anschliff von Platin benützt; auch durch sehr sorgfältiges Polieren mit geschlämmtem Aluminiumoxyd konnte kein ganz einwandfreies Präparat erhalten werden; der Anschliff zeigte immer noch feine Kratzer, die jedoch die Messung kaum beeinflußten.

Die mit Quarz in Luft geeichte Apparatur diente zunächst zur Feststellung des Reflexionswertes des *Pt*-Anschliffes in Luft; die erhaltenen Werte stimmten mit den von M. Berek mitgeteilten Werten (M. Berek II, S. 16) überein, so daß auch dessen Reflexionswerte von Platin in Zedernholzöl übernommen werden konnten.

Tabelle II.

Eichung für Ölimmersion mit Platinanschliff.

Stativ *AM*; Objektiv 3a, Apertur 0,40; Spalt halb geöffnet; Apertur etwas verringert (*M*-Schraube).

Messung in Luft

	rot	orange	grün
$\sigma_{\mathfrak{r}}$ (Quarz $\perp c$)	8,82$_7$° ± 0,03°	8,82$_6$° ± 0,03°	8,64$_0$° ± 0,02°
$\mathfrak{r}$ (Quarz $\perp c$) (Berek II, S. 16)	4,545%	4,576%	4,615%
$\sigma_{\mathfrak{R}}$ (*Pt*)	38,0$_3$°	37,1$_1$°	35,3$_9$°
$\mathfrak{R}_{Pt}$ (Luft)	73,2%	70,8%	68,6%
$\mathfrak{R}_{Pt}$ (Luft) Berek II, S. 16)	73,2%	71%	68,8%

Messung in Zedernholzöl

Objektiv 8 mm Ölimmersion, Apertur 0,7, sonst wie oben.

n Zedernholzöl	1,513	1.517	1,523
$\mathfrak{R}_{Pt}$ (Zedernholzöl) (Berek II, S. 16)	63,2%	60,9%	58,4%
$\sigma_{\mathfrak{R}}$ (*Pt*))	32,6$_2$°	32,3$_5$°	30,2$_4$°

Tabelle III.

Reflexionsmessungen in Zedernholzöl.

Stativ AM; Objektiv 8 mm Ölimmersion, Apertur 0,7; Spalt halb geöffnet; Apertur etwas verringert (M-Schraube).

Polarisator-azimut	Objektazimut, Richtung der c-Achse	Ausschläge der Meßapparatur und Reflexionsvermögen		
		rot	orange	grün
Rotnickelkies, Schliff ‖ (10$\bar{1}$0)				
$\chi_E = 0$	↔	27,4$_5$°	25,9$_5$°	21,2$_0$°
	↕	27,4$_8$°	26,2$_6$°	22,8$_3$°
$\chi_E = \frac{\pi}{2}$	↔	31,0$_8$°	29,5$_1$°	25,0$_8$°
	↕	29,8$_8$°	28,0$_8$°	22,9$_0$°
$\chi_E = 45°$	↕	28,6$_2$°	27,0$_1$°	22,9$_8$°
Aus den Eichwerten der Tabelle II und den Meßwerten folgt:	$\overset{1-2}{\mathfrak{R}_h}$	49,9%	43,9%	35,1%
	$\Delta\,\mathfrak{R}_h$	0,2	1,5	5,4
	$\mathfrak{R}_\omega =$	50,0%	44,7%	37,8%
	$\mathfrak{R}_\varepsilon =$	49,8%	43,2%	32,4%
Schliff ‖ (0001)				
$\chi_E = 45°$		28,7$_0$°	27,4$_2$°	23,8$_4$°
	$\mathfrak{R}_\omega =$	50,2%	44,7%	37,6%

Da im allgemeinen die direkt am Anschliff ‖ (0001) ermittelten Werte für $\mathfrak{R}_\omega$ genauer sind, so wurden diese in der folgenden Zusammenstellung der endgültigen Werte bevorzugt.

Ergebnis der Messungen.

Reflexion und Bireflexion des Rotnickelkieses.

	Luft			Zedernholzöl		
	rot	orange	grün	rot	orange	grün
$\mathfrak{R}_\omega$	59,5%	57,1%	48,9%	50,1%	44,7%	37,7%
$\mathfrak{R}_\varepsilon$	58,5%	55,2%	42,8%	49,8%	43,2%	32,4%
$\Delta\,\mathfrak{R}_h$	0,8—1,0	1,5—1,9	5,8—6,1	0,2—0,3	1,5	5,3—5,4

In Schneiderhöhn-Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie sind folgende Werte angegeben:

	Luft			Zedernholzöl		
	rot	orange	grün	rot	orange	grün
O	56%	56,5%	50%	47,5%	45,5%	42%
E	53,5%	53%	44%	50%	47,5%	30,5%

Aus meinen Werten geht hervor, daß der starke Reflexionspleochroismus des Rotnickelkieses sowohl in Luft wie in Öl durch den großen Wert von $\Delta \mathfrak{R}_h$ im grünen Licht bedingt wird; klein ist $\Delta \mathfrak{R}_h$ im roten Licht. Man kann deshalb den Reflexionspleochroismus von Rotnickelkies durch Vorschalten eines Grünfilters wesentlich deutlicher machen, während er im roten Licht häufig überhaupt nicht wahrzunehmen ist. Dies Verfahren, einen Reflexionspleochroismus durch Vorschalten von Filtern deutlicher zu machen, kann häufig zur Erkennung eines Reflexionspleochroismus und zur Diagnose angewandt werden.

Genauigkeit der Werte.

In Luft: Die relative Genauigkeit, besonders das Verhältnis $\mathfrak{R}_\omega : \mathfrak{R}_\varepsilon$, ist $\pm$ 0,3—0,5%, die absolute $\pm$ 0,7—1,2%. In Zedernholzöl ist zwar die relative Genauigkeit der Werte unter sich eben so groß; die absolute Genauigkeit jedoch und damit auch die Genauigkeit des Verhältnisses $\mathfrak{R}_{\text{Luft}} : \mathfrak{R}_{\text{Öl}}$ läßt sich schwer angeben, da eben Brechungsindex und Absorptionsindex von Platin nicht genügend bekannt sind (s. Berek II, S. 16); und mit Platin wurde die Apparatur für die Messung in Öl geeicht.

Berechnung der optischen Konstanten von Rotnickelkies.

Trotz der Unsicherheit unserer Werte soll doch versucht werden, aus ihnen Absorptionsindex und Brechungsindex von Rotnickelkies zu berechnen. Die Formeln hierfür sind[1]):

$$n = \frac{1}{2}\,\frac{n'^2 - 1}{n'\dfrac{1+\mathfrak{R}'}{1-\mathfrak{R}'} - \dfrac{1+\mathfrak{R}}{1-\mathfrak{R}}} \quad \text{und} \quad (n\varkappa)^2 = \frac{\mathfrak{R}(n+1)^2 - (n-1)^2}{1-\mathfrak{R}}$$

1) S. J. Königsberger: Über Messungen des Reflexionsvermögens und Bestimmung der optischen Konstanten. Ann. Physik 43, 1205—1222. 1914. Dort findet man auch Überlegungen, wie sich die einzelnen Meßfehler bei der Berechnung von n und $\varkappa$ auswirken.

Dabei bedeutet: $\mathfrak{R}$ = Reflexionsvermögen in Luft,
$\mathfrak{R}'$ = » » Öl,
n' = Brechungsexponent des Zedernholzöls,
n = Brechungsindex von Rotnickelkies,
$n\varkappa$ = Absorptionskoeffizient,
$\varkappa$ = Absorptionsindex.

Man erhält:

Brechungsindizes, Absorptionskoeffizienten und Absorptionsindizes von Rotnickelkies.

	n		$n\varkappa$		$\varkappa$		Wellenlänge
	ω	ε	ω	ε	ω	ε	
rot	$1{,}0_5$	$0{,}9_3$	$2{,}4_8$	$2{,}2_9$	$2{,}3_7$	$2{,}4_6$	etwa 656
orange . . .	$2{,}1_1$	$1{,}8_0$	$3{,}1_6$	$2{,}8_7$	1.5_0	$1{,}5_9$	etwa 589
grün. . . .	$1{,}4_6$	$1{,}3_6$	$2{,}3_2$	$1{,}9_9$	$1{,}5_9$	$1{,}4_6$	etwa 527

Genauigkeit.

Die Reflexionswerte für Luft unter sich und die für Öl unter sich, sind, wie oben angegeben, auf $\pm$ 0,3—0,5% genau. Daraus folgt für n, $n\varkappa$ und $\varkappa$ eine Genauigkeit von $\pm$ 2—3%. Nun werden diese Werte jedoch besonders durch das Verhältnis $\mathfrak{R}:\mathfrak{R}'$ bestimmt. Wie oben angeführt, kann man über die absolute Genauigkeit der $\mathfrak{R}'$-Werte keine sicheren Aussagen machen. Demgemäß sind die für n, $n\varkappa$ und $\varkappa$ angegebenen Werte nur als erste Näherungswerte zu betrachten; unsicher ist insbesondere ihr absoluter Betrag, sicherer schon ihr relativer, besonders $\omega:\varepsilon$ innerhalb derselben Farbe.

Es mag befremden, daß die Brechungsindizes des Zedernholzöles nur auf 3 Stellen angegeben sind (Tab. II) — diese Werte wurden auch zur Berechnung des Brechungsexponenten des Rotnickelkieses nach der oben angegebenen Formel benützt. Da aber nur mit Schwerpunktsfiltern gemessen wurde, so ist bei der Dispersion des Zedernholzöles eine genauere Messung und Angabe seiner Brechungsindizes nicht möglich. Übrigens ergibt eine Durchrechnung, daß eine Änderung von n' (Brechungsexponent des Zedernholzöles) um 0,002 Einheiten nur eine solche von 0,01 von n, dem Brechungsexponent des Rotnickelkieses bedingt.

Zusammenfassung.

Es werden die Reflexionen und die Bireflexionen von einem, seiner chemischen Zusammensetzung nach bekannten Rotnickelkies an einem Schliff || $(10\bar{1}0)$ und an einem || (0001) in Luft und in Zedernholzöl bestimmt; daraus werden Brechungsexponent, Absorptionskoeffizient und Absorptionsindex von Rotnickelkies für rotes, orange und grünes Licht berechnet.

Die Messungen waren schon abgeschlossen als die Arbeit von A. Cissarz: „Untersuchungen über die Gewinnung einer zuverlässigen Eichung für Messungen des Reflexionsvermögens und über den Einfluß von Oberflächenschichten, die durch den Schleif- und Polierprozeß erzeugt werden" (Z. Krist. 82, 438) erschien; es konnten deshalb nicht die dort empfohlenen Eichsubstanzen (gelbe Zinkblende für Luft, Bleiglanzspaltstücke bzw. -anschliffe für Luft und Öl) bei Eichung der Apparatur mitverwendet werden. Doch zeigte ein nachträglicher Vergleich der verschiedenen Eichsubstanzen, daß die von mir benützten Eichwerte befriedigend genau sind.

Freiberg i. S., November 1932.

Institut für Mineralogie und Lötrohrprobierkunde der Bergakademie.

Eingegangen den 12. Dezember 1932.

Kristallstruktur und Gitterkonstante von α-(β)-Wolfram.

Von

M. C. Neuburger.

(Mit 1 Textfigur.)

Die röntgenographische Untersuchung des Präparates einer neuen Modifikation von Wolfram ergab die Würfelkantenlänge $a = 5{,}038 \pm 0{,}003$ Å bei 20° C und das Vorliegen der in Abb. 1 wiedergegebenen kubischen Gitterstruktur.

Vor einiger Zeit veröffentlichten H. Hartmann, F. Ebert und O. Bretschneider[1]) eine Abhandlung, in welcher die Existenz einer neuen Modifikation von Wolfram, welche als »β«-Wolfram bezeichnet wurde, mitgeteilt wurde. Diese neue Modifikation konnte durch Elektrolyse von Phosphatschmelzen in ziemlich reinem Zustand gewonnen werden. Röntgenographische Untersuchungen nach dem Pulververfahren führten bei der Auswertung der Diagramme auf ein kubisches Kristallgitter mit 8 Atomen im Elementarwürfel und der Würfelkantenlänge $a = 5{,}04$ Å. Die Atomanordnung konnte ebenfalls angegeben werden und es zeigte sich, daß in diesem Falle ein neuer Gittertypus vorliegt. W. G. Burgers und J. A. M. van Liempt[2]) berichteten später, daß auch bei der Elektrolyse von alkalischen Wolframatschmelzen diese neue Modifikation entsteht, was auch durch Pulveraufnahmen erwiesen werden konnte. Herr Privatdozent Dr. F. Ebert hatte die Freundlichkeit uns eine entsprechende Menge seines recht reinen Präparates der neuen Modifikation zu Kontrolluntersuchungen zur Verfügung zu stellen. Wie im folgenden noch gezeigt werden wird, konnten seine Angaben völlig bestätigt werden.

Bezeichnung der neuen Modifikation.

Hartmann, Ebert und Bretschneider[1]) bezeichneten in ihrer Abhandlung die neue Modifikation als »β«-Wolfram und die schon lange

1) H. Hartmann, F. Ebert und O. Bretschneider, Z. anorg. Ch. **198**, 116—140. 1931.

2) W. G. Burgers und J. A. M. van Liempt, Rec. trav. chim. **50**, 1050 bis 1051. 1931.

bekannte kubisch-raumzentrierte Form als »α«-Wolfram. Die Untersuchungen haben ergeben, daß sich die neue Modifikation bei etwa 600—650° C völlig in die kubisch-raumzentrierte Form — in das gewöhnliche Wolfram — umwandelt und nur bei niedrigeren Temperaturen stabil ist, hingegen aber die gewöhnliche kubisch-raumzentrierte Modifikation bei hohen Temperaturen die stabile Form ist. Da bei den Modifikationen der anderen Elemente es allgemein üblich ist, die bei niedriger Temperatur stabile Form mit »α« und die bei höherer Temperatur existenzfähige Modifikation mit »β« zu bezeichnen, ist es zweckmäßig bei Wolfram die angeführte Bezeichnung zu vertauschen, um Übereinstimmung mit der bei den Modifikationen der anderen Elemente verwendeten Bezeichnungsweise zu erzielen[1]).

Demgemäß schlagen wir vor, die neue Modifikation als α-Wolfram und die längst bekannte kubisch-raumzentrierte Modifikation als β-Wolfram zu bezeichnen. Wir verwenden im folgenden diese Bezeichnung und haben sie bei der Abfassung des Abschnittes über Wolfram in unserer »Röntgenographie der metallischen Kristallarten« auch bereits durchgeführt[2]).

Röntgenographische Untersuchung.

Mit dem Präparat der neuen Modifikation wurden in der Reglerschen Präzisionskamera Pulveraufnahmen mit Eisen-K-Strahlung hergestellt und die Auswertung nach dem in der Wiener staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialprüfung seit einiger Zeit für Präzisionsmessungen üblichen Verfahren durchgeführt, dessen Grundlagen von F. Lihl[3]) dargestellt worden sind. Die Ausmessung des Abstandes symmetrischer Interferenzlinien wurde im Fraunhoferschen Mikrometer vorgenommen. Zur Korrektion der gemessenen Winkel $\vartheta_{\text{gem.}}$ wurde die Formel[3])

$$\Phi = \frac{1}{d}\left[r_s \frac{C + \cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C\cos 2\vartheta + C^2}} + f\right] + \arcsin \frac{r_s}{R_e} \frac{1 + C\cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C\cos 2\vartheta + C^2}}$$

$$C^2 = \frac{R_e^2 - r_s^2}{d^2 + f^2 - r_s^2}$$

---

1) In einer brieflichen Mitteilung an uns betont F. Ebert, daß hinsichtlich der Stabilitätsfrage noch keine vollständig definitive Entscheidung vorliegt und noch Messungen der Verbrennungswärmen der beiden Modifikationen später durchgeführt werden sollen.

2) M. C. Neuburger, Röntgenographie der metallischen Kristallarten. 3 Bde. Bd. I: Elemente. In Handb. d. Metallographie, herausgeg. v. W. Guertler. Berlin 1933.

3) F. Lihl, Z. Krist. 83, 193—221. 1932.

verwendet, um die wahren Winkel ϑ_0 zu erhalten, da

$$\vartheta_{gem} - \tfrac{1}{2}\Phi = \vartheta_0.$$

Es bezeichnen:

$2r_s$ den Präparatdurchmesser,
d den senkrechten Abstand der vorderen Spaltblende von der Präparatmitte,
$2f$ die Länge des Spaltes,
R_e den Radius des Filmzylinders, den effektiven Kameraradius.

Mit dieser Präzisionsmethode läßt sich eine Genauigkeit von 0,002% sicher erzielen[1]), falls scharfe Interferenzlinien vermessen werden können[2]), da im Fraunhoferschen Mikrometer die Abstände $b_{gem.}$ direkt auf 0,01 mm genau ausgemessen werden können. Das Präparat der neuen Modifikation von Wolfram ergab bei den Aufnahmen durch Gitterstörungen und durch die sehr geringe Korngröße keine derartig scharfen Interferenzlinien, wie es für eine Messung von so hoher Genauigkeit erforderlich ist und es muß daher die dritte Dezimale bereits als unsicher betrachtet werden. In Tab. I ist die Auswertung eines Röntgenogramms wiedergegeben,

Tabelle I.
α-Wolfram.

$b_{gem.}$ in cm	$\vartheta_{gem.}$ in Grad	$\frac{1}{2}\Phi_{ber.}$ in Grad	ϑ_0 in Grad	$\sin^2\vartheta_0$	$h_1h_2h_3$	Σh^2	$\frac{\lambda_a^2}{4a^2}$
4,78	23,91	1,34	22,57	0,1473	200	4	0,0368
5,34	26,72	1,32	25,40	1840	210	5	0368
5,87	29,37	1,31	28,06	2212_6	211	6	0369
8,57	42,88	1,19	41,69	4423_5	222	12	0368_6
8,98	44,93	1,17	43,76	4783_6	320	13	0368
9,40	47,03	1,15	45,88	5153	321	14	0368
10,24	51,23	1,10	50,13	5890	400	16	0368
12,04	60,24	1,02	59,22	7381	420	20	0369
12,52	62,64	0,99	61,65	7745	421	21	0369
13,02	65,14	0,91	64,23	8110	332	22	0368_8

Fe-K-Str. ..... $\lambda_a = 1{,}93403$ Å

$2r_s = 0{,}137 \pm 0{,}001$ cm $t = 20°$ C $R_e = 2{,}863 \pm 0{,}002$ cm

$$\sin^2\vartheta_0 = 0{,}0368_4 \cdot \Sigma h^2$$

$$\mathbf{a = 5{,}038 \pm 0{,}003\ \text{Å}}$$

1) F. Lihl, Z. Krist. 81, 142—147. 1932.
2) M. C. Neuburger, Z. physikal. Ch. (B) 17, 285—292. 1932.

wobei sich eine Würfelkantenlänge von

$$a = 5{,}038 \pm 0{,}003\ \text{Å}$$

bei 20° C ergab. Die Aufnahmedaten waren:

Präparatdurchmesser $2r_s$	0,137 ± 0,001 cm
Abstand Spaltblende — Präparatmitte	6,75 cm
Länge des Spaltes $2f$	0,210 cm
Belichtungszeit	15 mA-Stunden
Scheitelspannung	35 kV
Kameraradius	2,852 ± 0,002 cm
Filmdicke	0,0228 cm
Daher effektiver Kameraradius R_e	2,863 ± 0,002 cm.

Ordnet man die beobachteten Netzebenen in die Gesamtheit aller möglichen reflektierenden Netzebenen bis $\Sigma h^2 = 22$ ein, so ergibt Tab. II,

Tabelle II.

(+ Interferenz vorhanden, — Interferenz nicht vorhanden.)

$h_1 00$	$h_1 h_1 0$	$h_1 h_1 h_1$	$h_1 h_2 0$	$h_1 h_1 h_3$	$h_1 h_2 h_3$
100 —	110 —	111 —	210 +	112 +	321 +
200 +	220 —	222 +	310 —	113 —	421 +
300 —	330 —		320 +	114 —	
400 +			410 +	221 —	
			420 +	223 —	
				331 —	
				332 +	

daß weder ein flächenzentriertes Γ_c'-Translationsgitter, noch ein raumzentriertes Γ_c''-Translationsgitter in Betracht kommen kann, da die beobachteten Interferenzlinien nicht die dazu erforderlichen Gesetzmäßigkeiten

$$h_1 + h_2 \text{ bzw. } h_2 + h_3 \text{ bzw. } h_1 + h_3 = 2\,p$$

oder

$$h_1 + h_2 + h_3 = 2\,p$$

erfüllen. Hartmann, Ebert und Bretschneider[1]) haben mit Kupfer-K_α-Strahlung gearbeitet und erhielten außer den in Tab. I angegebenen

1) l. c.

Netzebenen noch die weiteren Netzebenen

(520) (432)
(521)
(440)
(600) (442)
(610)
(611)

bis $\Sigma h^2 = 38$, die ebenfalls den geforderten Gesetzmäßigkeiten nicht genügen. Nach den ermittelten Netzebenen folgt, daß die Würfelfläche durch eine, die Oktaederfläche ebenfalls durch eine und die Rhombendodekaederfläche durch drei gleichbelastete Zwischenebenen unterteilt

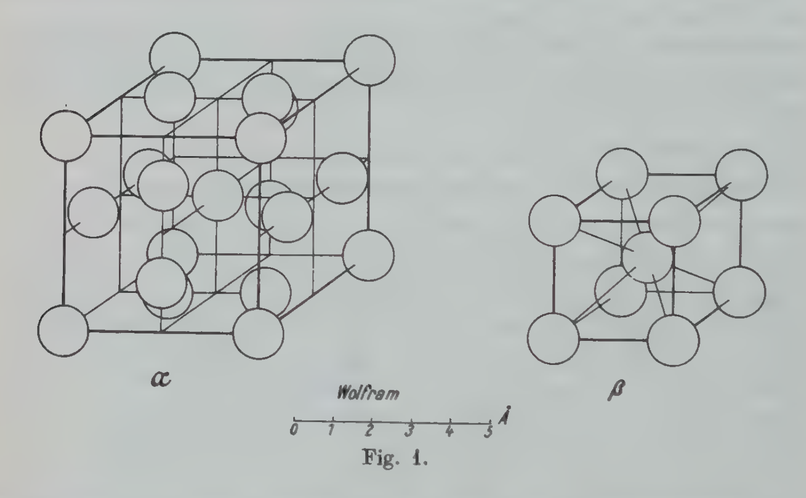


Fig. 1.

sein müssen und diese Forderung kann weder durch vier oder sechs, sondern nur von mindestens acht gleichen Kristallbausteinen erfüllt werden. Eine der im Diamanten auftretenden Atomanordnung ähnliche Anordnung der Kristallbausteine kann nicht in Betracht gezogen werden, da kein flächenzentriertes Gitter vorliegt und die Würfelfläche erst in vierter Ordnung und die Oktaederfläche schon in erster Ordnung auftreten müßten (s. Fig. 1).

Es kommt daher tatsächlich nur die von Hartmann, Ebert und Bretschneider[1]) vorgeschlagene Anordnung der Kristallbausteine in Frage, welche auch bei einem Vergleich von berechneten und beobachteten Intensitäten vollständige Übereinstimmung ergibt.

---

1) l. c.

Das α-Wolfram besitzt daher die in Fig. 1 wiedergegebene Kristallgitterstruktur mit den Atomlagen

$$2\,W \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$6\,W \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{3}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

und hat einen eigenen Gittertypus.

Die Tab. III enthält die Angaben über Kantenlänge, Raumgitter, Raumgruppe usw. des α-Wolframs und zu Vergleichszwecken dieselben Angaben für β-Wolfram. Die Zahlenwerte der Tab. IV wurden mit den Formeln erhalten, welche in den »Gitterkonstanten 1931« von uns[1]) zusammengestellt worden sind. Die Nachbarschaftsverhältnisse von α-Wolfram stellt Tab. V dar. Der kürzeste Atomabstand beträgt $d =$ 2,519 Å.

Tabelle III. ***Wolfram.***

Bezeichnung		Temperatur t	Kantenlängen in Å	Raumgitter Raumgruppe Gittertypus	Anzahl der Atome im Elementarkörper n_A
Neue	Alte				
α	β	20° C	**5,038 ± 0,003**	Kubisch T_d^4 O^2 O_h^3 Eigener Typ	8
β	α	Zimmertemperatur	**3,1583 ± 0,0005**	Kub.—rz. O_h^9 **A 2**	2

Tabelle IV. ***Wolfram.***

Atomgewicht $A_G = 184{,}0$	Loschmidtsche Zahl $L = 6{,}067 \cdot 10^{23}$						
Modifikation	Dichte, röntgenographisch ϱ_X	Atomradius r_A in Å	Atomraum A_R in Å³	Packungsdichte P_D %	Volumen des Elementarkörpers V_E in Å³	Volumen pro Atom V_A in Å³	Atom volumen A_V in cm³
α	18,97	1,260 [1,408]	66,95 [73,95]	52,3 [57,8]	127,87	15,98	9,70
β	19,25	1,368	21,43	68,0	31,50	15,75	$9{,}54_7$

1) M. C. Neuburger, Gitterkonstanten 1931. Z. Krist. 80, 103—131. 1931.

Tabelle V. Nachbarschaft.

α-Wolfram.

Anzahl der Nachbarn	im Abstand			
	Komponenten	Bezeichnung	Entfernung in a	Entfernung in Å
Ein Atom [000] (Symmetrie T_h—$m3$) hat				
12	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	e	$\frac{1}{4}\sqrt{5}\,a$	2,816
8	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	g	$\frac{1}{2}\sqrt{3}\,a$	4,363
12	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}$	h	$\frac{1}{4}\sqrt{13}\,a$	4,541
6	$1, 0, 0$	k	a	5,038
Ein Atom [$\frac{1}{2}0\frac{1}{4}$] (Symmetrie D_{2d}—$\bar{4}m2$) hat				
2	$0, 0, \frac{1}{2}$	d	$\frac{1}{2}\,a$	2,519
4	$\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{4}$	e	$\frac{1}{4}\sqrt{5}\,a$	2,816
8	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}$	f	$\frac{1}{4}\sqrt{6}\,a$	3,085
4	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$	h	$\frac{1}{4}\sqrt{13}\,a$	4,541
8	$\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	j	$\frac{1}{4}\sqrt{14}\,a$	4,713
6	$1, 0, 0$	k	a	5,038

Die Pulveraufnahmen wurden in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen hergestellt und danke ich den Herren Dr. F. Regler und Dr. F. Lihl für ihre Unterstützung, sowie Herrn Privatdozenten Dr. F. Ebert für die freundliche Überlassung des Präparates bestens.

Wien, am 8. Dezember 1932.

Eingegangen 24. Januar 1933.

Röntgenographische Untersuchungen über die Kristallorientierung in Sphärolithen[1].

Von

Wilhelm Jansen.

(Mit 13 Textfiguren und 1 Tafel.)

Inhaltsverzeichnis.

I. Bisherige Theorien.

Eine systematische Untersuchung über die Orientierung der Sphärolithe gab es bisher noch nicht. Hin und wieder finden sich in den Handbüchern zwar kurze Angaben über die Lage irgendeiner kristalloptischen Größe innerhalb der einzelnen sphärolithischen Faser. Diese Angaben genügen aber in den meisten Fällen nicht zur eindeutigen Bestimmung der kristallographischen Orientierung. Daß sich bei diesem Tatbestand in der Literatur auch noch kaum Angaben über die Entstehung der sphärolithischen Aggregate und die Ursache ihrer Orientierung vorfinden, steht damit im Zusammenhang. Arbeiten, die hier zu nennen wären, befassen sich entweder nur mit der Untersuchung eines Minerals, bzw. einer Mineral-

[1]) Diss. Greifswald 1932.

gruppe, oder aber sie beschränken sich wegen anderer Zielstellung nur auf die Bestimmung der Orientierung, ohne weiter auf das Wachstum einzugehen.

Sie lassen sich etwa in zwei Gruppen teilen:

a) Kristallographische Untersuchungen,

b) Röntgenographische Untersuchungen.

Dabei scheint es, da auch die Sphärolithe aus fasrigen Individuen bestehen, der Übersicht wegen angebracht, auch jene Theorien zu erwähnen, die für die Orientierung und die Entstehung der parallelfaserigen Aggregate gegeben sind.

Zunächst sei die Erklärung von O. Lehmann (1) und später von R. Schmidt (2) erwähnt, welcher letztere sie nach Untersuchungen an fasrigem Steinsalz und Gips in eine genauere Form brachte. Danach handelt es sich bei parallelfaserigem Wachstum um ein Wachstum aus Poren, ein Vorgang, der ja vom Auswachsen oder Ausblühen her bekannt ist. Es zeigte sich indessen, daß die Fasern, die Schmidt aus Poren wachsen ließ, nicht einheitlich orientiert waren. Allgemein ist zu sagen, daß das Porenwachstum in den meisten Fällen einzelne Fasern, die zuweilen in großer Dichte vorkommen, jedoch primär kein kompaktes Faseraggregat bilden kann.

Auch S. Taber (3) nimmt für das Faserwachstum an, daß die Substanz an der Basis des wachsenden Kristalls ergänzt wird, und zwar durch übersättigte Lösung, die aus den Poren hervorsteigt.

Eine andere Vorstellung gibt das Groß-Möllersche Ausleseprinzip (4). Dieses Prinzip wurde nach Untersuchungen über das Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen erkannt und formuliert. Es zeigte sich nämlich, daß sich in solchen Röhrchen stets ein, nach einer bestimmten kristallographischen Richtung orientierter Kristall entwickelte. Möller (5) konnte später die Orientierung experimentell sinnfällig machen, indem er den so gebildeten Kristall auswachsen ließ. Es erschien dann am freien Ende des Röhrchens ein gut ausgebildeter Einkristall, der bei seiner Größe die Orientierung in deutlichster Weise zeigte. Diese Orientierung konnte nur das Ergebnis eines Auslesevorgangs sein, der sich im Röhrchen abgespielt haben mußte. Er verläuft danach so, daß derjenige Kristall, der in bezug auf die Röhren-

Fig. 1.

achse die günstigste Lage besitzt, d. h. dessen größter Kristalldurchmesser von vornherein in Richtung der Röhrenachse steht, alle anderen, weniger günstig gelegenen verdrängt. Den geometrischen Auslesevorgang stellt Fig. 1 dar.

Die Keimbildung und damit der Orientierungsvorgang ist nach Groß und Möller, wie sie schon in ihrer ersten Arbeit über das Wachstum in röhrenförmigen Hohlräumen zeigten, keineswegs auf den eigentlichen Keimherd beschränkt. Es kommt vielmehr vor den wachsenden Kriställchen stets zu neuen Keimbildungen. Die Auslese dieser Keime, deren Entstehungsursache hier außer acht gelassen werden kann, vollzieht sich nach demselben Prinzip wie oben. Aus diesem Grunde tritt sie

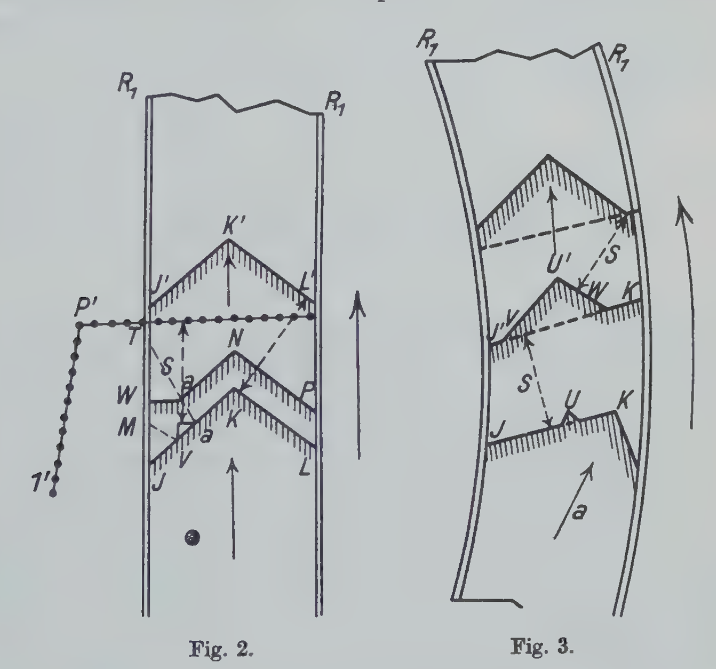


Fig. 2. Fig. 3.

bei geraden Röhrchen nicht in Erscheinung, wie Fig. 2 zeigt. Anders bei gekrümmten Röhrchen, wo die für die Auslese günstigste Richtung dauernd ihre Lage wechselt. Hier ist es sehr gut möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß einer dieser neuen Keime eine günstigere Lage in bezug auf die Röhrchenwände bekommt, als das bislang best-orientierte Kriställchen, dessen Lage mit zunehmender Krümmung stets ungünstiger wird. Der geometrische Vorgang, der durch das Experiment bestätigt wurde, insofern als sich in einer Biegung des Röhrchens stets mehrere neuorientierte Kristalle fanden, wird durch Fig. 3 dargestellt.

Aus der Tatsache, daß vor den wachsenden Individuen stets neue Keimbildung, demzufolge auch Orientierung stattfinden kann, erklärt sich das Aufstreben stets neuer orientierter Individuen in den Sphärolithen. Andererseits spielt dieser Vorgang auch bei den eisblumenähnlichen Wachstumsformen eine Rolle.

An natürlichen Drusen wie auch an gezüchteten Saloldrusen konnte dann weiter nachgewiesen werden, daß die kristallographische Orientierung ihrer Individuen

durch das Groß-Möllersche Ausleseprinzip bedingt ist. Die einengenden Wände, wie sie im Experiment die Röhrchenwände lieferten, ergaben sich beim Drusenwachstum von selbst durch das Nebeneinanderwachsen der Individuen. Groß und Möller nahmen nun weiterhin an, daß auch die Orientierung der Faserkristalle und Sphärolithe durch das geometrische Ausleseprinzip bedingt sei. Der experimentelle Beweis hierfür wurde indessen noch nicht erbracht.

Zu einer gewissen Übereinstimmung mit den Aussagen des Groß-Möllerschen Ausleseprinzips kam weiterhin B. Popoff (6) nach Untersuchungen, die er an aus dem Schmelzfluß unter dem Deckgläschen entstandenen Sphärolithen von Malonamid und Resorcin anstellte. Er weist noch insbesondere darauf hin, daß der ideale Endkörper der Strahlungskristallisation immer eine Kugel sein wird, deren Oberfläche eine Fläche größter Wachstumsgeschwindigkeit ist.

In dieselbe Richtung wie das Groß-Möllersche Ausleseprinzip weisen dann ferner noch die sehr instruktiven, dabei leicht zu wiederholenden Versuche von Schubnikoff und Lämmlein (7). Es gelang ihnen, aus der Schmelze unter dem Deckgläschen sowohl parallelfasrige als auch sphärolithische Salolaggregate zu züchten, wobei die Entscheidung, welche der beiden Aggregatformen erscheinen sollte, nur von der geometrischen Lage der Impfstelle abhing.

Zu einer zusammenfassenden Aussage über die Orientierung der Fasern auf Grund teils eigener, teils von anderen Forschern angestellter röntgenographischer Untersuchungen kommt H. Mark (8) in einer Arbeit über die Methode und die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung von Wachstums- und Deformationsstrukturen. Die zusammenfassenden Ergebnisse sind kurz folgende: „Identitätsperiode auf der Faserachse ist bei den verschiedensten Vorkommen derselben Substanz immer die gleiche. Bei Faserstruktur, also dort, wo eine Richtung vor allen anderen ausgezeichnet ist, liegt dieser Richtung parallel die kürzeste Identitätsperiode des Gitters. Man findet an Einkristallen, daß die Hauptwachstumsrichtungen prismatisch-nadelförmiger Einkristalle mit besonders kurzen Identitätsperioden des Gitters zusammenfallen. Die Hauptwachstumsrichtungen von Einkristallen stimmen also mit den Hauptwachstumsrichtungen der polykristallinen Aggregate erfahrungsgemäß überein.“

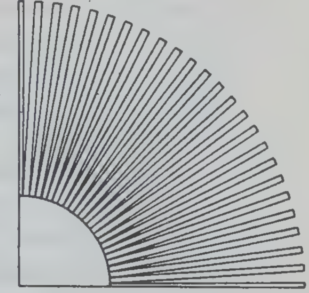
Schenk, Fricke und Brinkmann (9) stellten in einer Untersuchung über metallische Fasern fest, daß die Orientierung nach einer dichtest besetzten Richtung des Gitters stattgefunden hatte.

Eine röntgenographische Untersuchung an Aggregaten der mikrokristallinen Eisenhydroxydminerale, insbesondere des roten und braunen Glaskopfes nahm Böhm (10) vor. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden noch bei der Diskussion der Resultate der vorliegenden Arbeit bei den diesbezüglichen Mineralen Erwähnung finden. Hier kann darauf verzichtet werden, da sie keine Regel für die Orientierung der sphärolithischen Individuen geben wollen.

II. Problemstellung.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß für die Orientierung der faserigen Wachstumsstrukturen allgemein bereits eine Reihe von Erklärungsversuchen vorliegen. Für die Orientierung der Sphärolithe sind einige dieser angenommenen Ursachen von vornherein unmöglich, da

die zugrunde gelegten Voraussetzungen hierbei nicht gegeben sind. Zunächst ist das Wirken eines Druckes oder Zuges ausgeschlossen. Aber auch das Porenwachstum ist unmöglich, da es nie zu sphärolithischen Formen führen kann. Das nämliche gilt für das Basiswachstum. Denn dieses bedingt über die ganze Erstreckungslänge einen konstanten Individuenquerschnitt. Ein zur Zeit 1 noch kugelförmiges Gebilde muß schon, wie Fig. 4 zeigt, zur Zeit 2 stachelförmiges Aussehen haben, da die absolute Oberfläche des Aggregats, die sich aus der Summe der Querschnitte zusammensetzt, konstant bleibt, während die zur Verfügung stehende Oberfläche mit dem Quadrat des Abstandes vom sphärolithischen Kern wächst.


Fig. 4.

Von den Annahmen, die zur Erklärung der Orientierung von Faserkristallen gemacht worden sind, können nur noch zwei zur Erklärung der Orientierung von Sphärolithen zugelassen werden. Diese sind:

1. nach Mark die Regel, wonach die kürzeste Identitätsperiode längs der Faserachse liegt,
2. das Groß-Möllersche Keimausleseprinzip, dem auch, in etwas anderer Darstellung, die Ansicht von Popoff nahe steht.

Es ist hiernach ersichtlich, daß die Verhältnisse bei den Sphärolithen weniger kompliziert liegen als bei den parallelfasrigen Mineralen. Gerade aber auch aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst die Sphärolithe behandelt. Denn durch die obengenannten Einschränkungen wird das ganze Gebiet klarer und einer zusammenfassenden Erklärung zugänglich. Es ist zu erwarten, daß mit der an Sphärolithen gewonnenen Einsicht auch das Problem der Orientierung parallelfasriger Aggregate gelöst werden kann.

Um eine Aussage über die Ursache der Orientierung machen zu können, muß zunächst eine Bestimmung der Orientierung überhaupt vorgenommen werden. Dabei muß sich dann zeigen, ob ein genereller Zusammenhang zwischen den sphärolithischen Aggregaten der verschiedensten Minerale in bezug auf ihre Orientierung besteht.

Wenn zur Orientierungsbestimmung die röntgenographische Methode gewählt wurde, so geschah dies wegen der Vorzüge, die das Faserdiagramm als integrierendes Verfahren schon durch die gleichzeitige Aufzeichnung mehrerer geometrischer Eigenschaften hat. Für die Verwendung der

röntgenographischen Methode bestimmten in der vorliegenden Arbeit vor allem noch folgende zwei Gründe.

1. Es lassen sich alle in dieser Arbeit interessierenden Objekte, also auch die im Dünnschliff undurchsichtig erscheinenden, wie die Metalle, ihre meisten Oxyde und Sulfide nach dieser Methode untersuchen, wodurch etwaige generelle Zusammenhänge leicht erkannt werden können.
2. Es erschien wünschenswert, die Behauptung, wonach die Orientierung der kürzesten Identitätsperiode des Gitters entspricht, an Hand einer größeren Zahl von Sphärolithen einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

III. Die Untersuchungsmethode.

Theorie und Anwendung des Faserdiagramms sind von Polanyi und Weißenberg (11—13) sowie Schiebold (14) erschöpfend behandelt. Das folgende wurde aus dem monochromatischen Drehphotogramm errechnet:

1. Aus der Höhe der Schichtlinien die Identitätsperiode in Richtung der Drehachse, speziell für Sphärolithe, bei denen die Längserstreckung der Individuen zur Drehachse gemacht wird, die Identitätsperiode längs der Faserachse, und damit die kristallographische Orientierung. Wo sich bei genauester Zentrierung und Justierung des Präparats keine Schichtlinien ergeben, liegt eine Orientierung nach einer ausgezeichneten kristallographischen Richtung nicht vor. Erscheinen mehrere Schichtliniensysteme in einem Diagramm, so weist dies auf eine Orientierung nach mehreren kristallographischen Richtungen. Wo so viele Schichtliniensysteme auftreten, daß sie einzeln nicht mehr als solche erkannt werden können, sollen die betreffenden Minerale kurz als nicht orientiert bezeichnet werden.
2. Die mehr oder weniger große, streifenförmige, innerhalb des zugehörigen Debye-Scherrer-Kreises liegende Verzerrung der Reflexe ist das direkte Maß für die Streuung eines Aggregats. Unter Streuung muß die Abweichung der idealen kristallographischen Orientierung einer sphärolithischen Faser von ihrer Längserstrekkung, wie auch die durch mangelhafte Parallelität eines Aggregats bedingte Abweichung, die mit dem Öffnungswinkel des untersuchten Bündels zunimmt, verstanden werden. Das Faserdiagramm an sich entscheidet noch nicht, ob eine Reflexverzerrung durch mangelhafte Orientierung, mangelhafte Parallelität oder durch das Zusammentreffen beider bedingt ist. Trotzdem ist es möglich, die unge-

fähre Größe jeder einzelnen dieser Abweichungen zu bestimmen, da sich die beiden Effekte einfach addieren, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist.

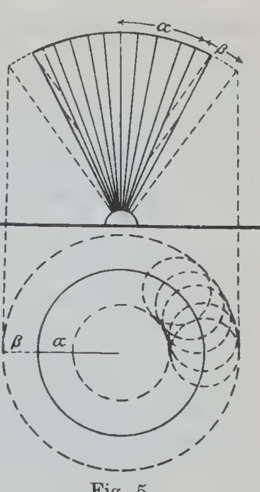


Fig. 5.

Darin ist α der halbe Öffnungswinkel, β die winkelmäßige Orientierungsabweichung.

Der Öffnungswinkel wurde zunächst unter dem Mikroskop gemessen und dann von dem aus dem Diagramm berechneten Gesamtstreuwinkel abgezogen. So war es möglich, die durch mangelhafte Orientierung hervorgerufene Abweichung in den meisten Fällen noch mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Bei der Untersuchung wurde das Aggregat so in den Strahlengang gebracht, daß die Winkelhalbierende des Bündels zur Drehachse wurde. Bei dieser Versuchsanordnung bleibt für einen bestimmten Öffnungswinkel des zu untersuchenden Bündels die Abweichung eine minimale. Dadurch war es zuweilen möglich, relativ große Öffnungswinkel zuzulassen, wodurch wiederum eine weitgehende Summierung erzielt wurde. — Der aus der Reflexerweiterung berechnete Streuwinkel wurde stets vom Ende des verzerrten Reflexes bis zur ordentlichen Reflexlage, also einseitig bestimmt. Beim Vergleich wird demgemäß auch nur der halbe Öffnungswinkel angesetzt.

Die Orientierungsbestimmung wurde im allgemeinen durch die Bestimmung der Identitätsperiode längs der Drehachse unter Vergleich mit den bekannten röntgenographischen Daten vorgenommen. Dabei wurde die Identitätsperiode nicht nur aus dem Abstand der ersten, sondern womöglich auch aus demjenigen der weiteren Schichtlinien berechnet. Die Bildung des Mittelwertes vermochte dann die Genauigkeit zu erhöhen. Um möglichst viele Schichtlinien auf dem Film zu erhalten, wurde die Filmhöhe so groß gewählt als die Kammer zuließ. — Diese Methode der Orientierungsbestimmung machte eine Indizierung der Diagramme im allgemeinen nicht erforderlich. In einigen wenigen Fällen relativ großer Reflexverzerrung bei kleinem Schichtlinienabstand war es zuweilen nicht möglich, die Identitätsperiode mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Hier wurde die Orientierung des Aggregats durch die Methode der Zonenbestimmung der 0ten Schichtlinie, der Äquatorebene des Films, vorgenommen. Wenn eindeutige Orientierung vorliegt, so darf die willkürliche Kombination je zweier Reflexindizes zu ihrem

Zonensymbol bei allen Reflexen dieser Linie nur auf ein und dieselbe Zone, nämlich diejenige der Drehachse führen. Diese Methode hat sich in der vorliegenden Arbeit neben und als Ergänzung der vorerwähnten gut bewährt. Dazu ist ihre Anwendung vor allen Dingen bei Aggregaten, deren Struktur schon bekannt ist, nicht sehr langwierig, da die Indizierung der 0ten Schichtlinie mit Hilfe der quadratischen Form keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

In zwei Fällen, beim Wavellit und beim Salol wurden die bisher nicht bekannten strukturellen Daten an herauspräparierten Einkristallen bestimmt.

IV. Material.

Die untersuchten Sphärolithe entstammen sämtlich der Sammlung des mineralogisch-petrographischen Instituts.

Apparatur.

Zu den monochromatischen Drehaufnahmen wurde ein Rohr der Firma C. H. Müller mit Kreuzfokus und *Fe*-Antikathode benutzt. Bei den Aufnahmen wurde stets angewendet:

4 Amp. Heizstrom,
30 kV Spannung,
12 mA Belastung.

Die Expositionsdauer war für die verschiedenen Minerale variabel, sie betrug durchschnittlich 4½ Std.

Im Verlauf der Untersuchung machte sich die zwangsläufig bedingte Benutzung der zwei Eisenstrahlungen, $Fe-K\alpha, \beta$ unangenehm, ja störend bemerkbar. Bei einiger Streuung der Minerale, zumal bei reflexreichen Diagrammen, wenn dazu noch die Identitätsperiode groß, der Schichtlinienabstand gering war, gingen die zu Schichtlinien geordneten Reflexe der α- und β-Strahlung so ineinander über, daß eine, auch nur angenähert genaue Berechnung der Streuung unmöglich war. Es mußte zur Ausschaltung der β-Strahlung in der üblichen Weise mit Mangan gefiltert werden. Bei den sehr verschiedenen Belichtungszeiten wurde es nötig, nach einem, in der Filterwirkung bequem abzustufenden Material zu suchen. Den Anforderungen entsprach ein nach Angaben von Herrn Prof. Groß hergestelltes Mangansalzfilter, bei welchem die Schwierigkeit des Auswalzens von metallischem Mangan bis zur gewünschten minimalen Dicke vermieden wurde. Sehr fein gepulvertes Mangan-Oxyd-Oxydul (Mn_3O_4) wurde mit Gelatine zu einer Paste angerührt und auf eine abgegrenzte Glasplatte gegossen. Nach dem Erkalten ließ sich das Filter als gleichmäßiges pergamentartiges Blatt abziehen. Aus der Größe der Glasplatte, der in der Gelatine verrührten Gewichtsmenge Mn_3O_4 und seiner Atomgewichte läßt sich die Äquivalentdicke des Mangans genau bestimmen. Dadurch war es möglich, das Filter in jeder gewünschten Äquivalentdicke des Mangans herzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurden solche mit einer Äquivalentdicke von 10 μ benutzt, die schon genügte, die β-Strahlung vollständig herauszufiltern. Dabei war die Absorption der α-Strahlung verhältnismäßig gering, so daß sich

keine wesentlich längere Expositionsdauer nötig machte, da die wasserhaltige Gelatine und die im Mn_3O_4 vorhandenen O-Atome wegen der geringen Atomgewichte keine besondere Filterwirkung ausübten.

V. Resultate der röntgenographischen Untersuchung der Sphärolithe.

Bei der Auslese der mineralogischen Objekte für die Wachstumsuntersuchung haben sich Sulfide, Oxyde, Silikate und Phosphate als geeignet erwiesen.

Von den Sulfiden war der Markasit (das rhombisch-bipyramidale FeS_2) als bekanntestes Beispiel strahligen Wachstums zu berücksichtigen. Die verwendeten vollkommenen kugeligen Sphärolithe des Markasits von Noyon (Fr.), deren Radius 3—4 cm betrug, waren sämtlich feinfasrig. Der Öffnungswinkel des untersuchten Bündels war 10°. Das Markasit-Diagramm (Fig. 6) zeigte, entsprechend dem Öffnungswinkel

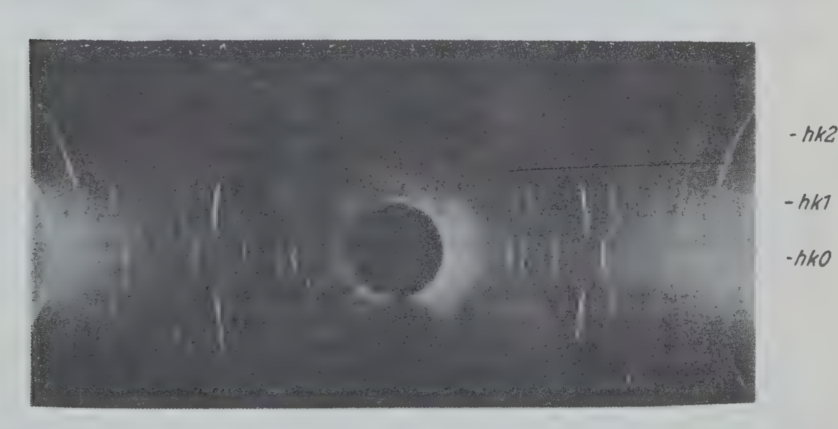


Fig. 6.

relativ weitgehende Reflexverzerrung. Dennoch waren die Schichtlinien gut zu fixieren und insbesondere ihre Abstände mit genügender Genauigkeit zu erfassen. Der aus der Reflexverzerrung berechnete Streuwinkel war 8°. Es bleiben demnach für die Streuung der kristallographischen Orientierung innerhalb der Individuen noch etwa 3° übrig. Die Berechnung der Identitätsperiode längs der Drehachse ergab: 5,49 Å. Die rhombischen Achsen des Markasits (15) sind:

$$a_0 = 3{,}35\,\text{Å}; \quad b_0 = 4{,}45\,\text{Å}; \quad c_0 = 5{,}42\,\text{Å},$$

genau entsprechend dem von Sadebeck angegebenen kristallographischen Achsenverhältnis 0,7661 : 1 : 1,2341. Der gewöhnliche Habitus des Mar-

kasits zeigt plattige Entwicklung nach (001) oder (001) naheliegenden a-Achsenprismen. Selten ist in der Literatur der nach der c-Achse gestreckte Habitus bekannt (z. B. Niggli, Spez. Min. 489). Im vorliegenden Aggregat lag also Orientierung der Individuen nach der kristallographischen c-Achse vor. Diese Orientierungsrichtung stellt nicht die kürzeste Identitätsperiode des Gitters dar.

Unter den Oxyden interessieren in erster Linie die Eisenoxyde bzw. die Eisenoxydhydrate. Das Eisenoxyd Fe_2O_3 wurde untersucht als Blutstein von Schneeberg in Sachsen. Die Beschaffenheit des Aggregats war sehr feinfasrig, der Radius des Sphärolithen, von dem ein großes Bruchstück vorlag, 4 cm. Der Öffnungswinkel des untersuchten Bündels betrug 12°. Das Diagramm zeigte relativ weitgehende Reflexverzerrung. Die daraus berechnete Abweichung betrug 8°, so daß auf mangelhafte Orientierung in bezug auf die Faserrichtung noch maximal 2° entfallen. Die Identitätsperiode längs der Faserachse wurde berechnet:

aus	der	1.	Schichtlinie	zu	8,76 Å
»	»	2.	»	»	8,69 Å
»	»	3.	»	»	8,89 Å
				im Mittel:	8,78 Å.

Die strukturellen Daten (16—17) sind:

a) in rhomboedrischer Aufstellung $a = 5{,}42$ Å
$= 55° 14'$.

b) in hexagonaler Aufstellung $a = 5{,}035$ Å
$c = 13{,}726$ Å.

Die zugehörige Identitätsperiode der b-Achsenrichtung orthohexagonaler Aufstellung berechnet sich hieraus zu 8,718 Å. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem für die Identitätsperiode längs der Faserachse gefundenen überein. Es hat also bei diesem Aggregat Orientierung nach der orthohexagonalen b-Achse stattgefunden.

Da die Bestimmung der Identitätsperiode längs der Drehachse wegen der großen Streuung immerhin einiger Ungenauigkeiten unterworfen war, wurde außerdem noch die Orientierung durch die Zonenbestimmung der 0ten Schichtlinie vorgenommen. Die Indizierung wurde mit Hilfe der quadratischen Form für das hexagonale System durchgeführt. Es ist

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + k_{33} h_3^2$$

ferner:

$$k_{11} = \frac{4\lambda^2}{3a^2}, \quad k_{33} = \frac{\lambda^2}{c^2}$$

somit ergibt sich:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{3a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_1h_2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}h_3^2$$

oder nach Einsetzen der oben angeführten hexagonalen Daten:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0493\,(h_1^2 + h_2^2 + h_1h_2) + 0{,}00497\,h_3^2.$$

Tabelle I.

Indizes	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\frac{\vartheta}{2}$ ber.
110 $11\bar{2}0$	22°50′	22°37′
113 $11\bar{2}3$	26°	26°2′
116 $11\bar{2}6$	34°48′	34°52′
220 $22\bar{4}0$	50°19′	50°17′
223 $22\bar{4}3$	52°50′	52°54′
226 $22\bar{4}6$	61°19′	61°22′

Aus diesen Indizes läßt sich nach dem bekannten Ansatz das Symbol ihrer Zone $(h_2k_2l_2)$ berechnen. Und zwar ist

$$h_2 = kl_1 - k_1l$$
$$k_2 = lh_1 - l_1h$$
$$l_2 = hk_1 - h_1k.$$

Die Zone wurde für verschiedene Kombinationen je zweier gefundener Indizetripel berechnet. Es zeigte sich, daß sie stets dieselbe Zone [110] oder kristallographisch in vierstelligem Indizesymbol [$11\bar{2}0$] ergab. Da sie die Zone der Drehachse darstellt, ist damit erwiesen, daß das Aggregat nach nur einer kristallographischen Richtung orientiert war. Und zwar stellt diese Richtung die orthohexagonale b-Achse dar. Dieses Ergebnis ist eine Bestätigung für die Richtigkeit der nach der Identitätsperiode berechneten Orientierung.

Als weiteres Fe_2O_3 Mineral fand sich ein roter Glaskopf von Herdorf vor. Die Beschaffenheit war sehr feinfasrig. Das Stück stellte noch etwa die Hälfte des ursprünglich vollständigen Sphärolithen dar. Der Radius betrug etwa 3 cm. Der Öffnungswinkel des untersuchten Bündels war 9°. Das Diagramm zeigte nur wenig geringere Reflexverzerrung als dasjenige des Blutsteins, mit dem es sonst identisch ist.

Die Abweichung wurde auf dem Diagramm zu 7°30′ bestimmt, so daß noch etwa 2°30′ auf die schlechte kristallographische Orientierung der Individuen entfallen. Die Identitätsperiode wurde berechnet:

aus der	1.	Schichtlinie	zu	8,73 Å
» »	2.	»	»	8,71 Å
» »	3.	»	»	8,70 Å
		im Mittel:		8,72 Å

Die röntgenographischen Daten sind dieselben wie für den schon oben erwähnten Blutstein. Dementsprechend liegt auch hier — wie schon aus der Identität beider Diagramme folgt, — Orientierung nach der *b*-Achse in orthohexagonaler Aufstellung vor. Dieses Ergebnis ist eine Bestätigung desjenigen der eingangs erwähnten Untersuchung Böhms (siehe Tafel 7, Fig. 2 bei Böhm).

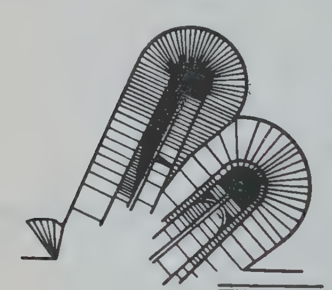


Fig. 7.

Als drittes Fe_2O_3-Mineral wurde ein roter Glaskopf von Schneeberg in Sachsen untersucht. Auch dieser war sehr feinfasrig; dabei in mehreren, teils konzentrischen Schalen übereinander gewachsen (vgl. Fig. 7).

Um festzustellen, ob in diesen Schichten etwa verschiedene Orientierungen vorliegen, wurden fünf Diagramme gemacht, und zwar von Bündeln aus jeweils verschiedenen Wachstumsschichten.

Der Öffnungswinkel betrug:

Aggr. 1	2	3	4	5
14°	9°	13°	12°	10°

Das Diagramm des Aggregats 2 (Fig. 8) zeigte geringere Reflexverzerrung, wenn dieselbe auch noch wie in den vier übrigen Diagrammen erheblich war. Der sphärolithische Radius oder besser hier die Faserlänge, betrug:

0,2 cm   0,45 cm   0,25 cm   0,15 cm   0,6 cm,

die aus der Reflexverzerrung berechnete Gesamtabweichung

9°   6°   9°   9°30′   6°30′,

so daß auf mangelhafte kristallographische Orientierung noch entfallen

2°   1°30′   2°30′   2°30′   2°.

Es ergaben sich als Identitätsperioden längs der Faserachse

5,08 Å   5,06 Å   5,09 Å   5,1 Å   5,06 Å.

Als Mittel ist demnach 5,08 Å anzusetzen. Die röntgenographischen Daten sind hier wie bei den anderen Fe_2O_3-Mineralen. Aus einem Vergleich dieser mit der gefundenen Identitätsperiode folgt, daß hier Orientierung nach der hexagonalen a-Achse, der kürzesten Identitätsperiode, vorliegt. Im übrigen waren die fünf Diagramme, abgesehen von der unterschiedlichen Streuung in bezug auf Reflexlage und Schichtlinien-

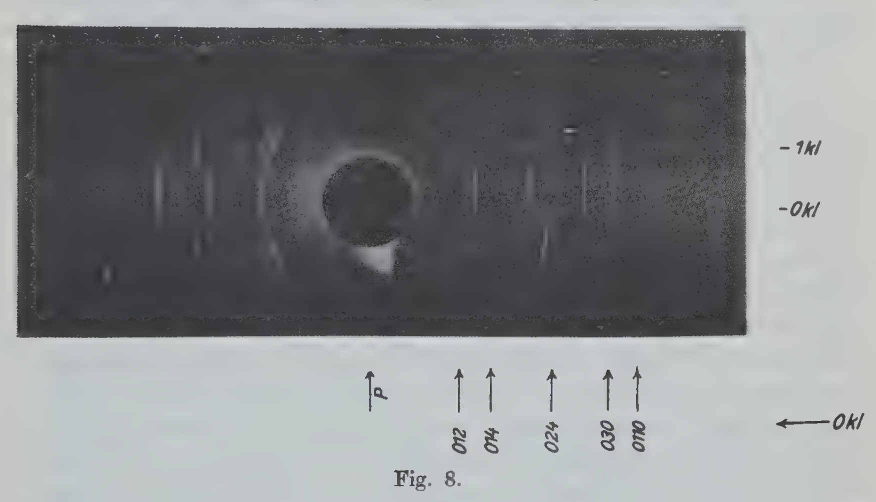


Fig. 8.

abstände identisch. Doch war die Gesamtstreuung auch bei dieser Orientierung noch erheblich. Um deshalb die Orientierungsbestimmung ganz eindeutig werden zu lassen, wurde auch hier noch die Zonenbestimmung der 0ten Schichtlinie durchgeführt. Dies erschien um so mehr geraten, als die rhomboedrische Achse mit ihrer Länge von 5,42 Å in derselben Größenordnung lag. Die Indizierung der 0ten Schichtlinie wurde auch hier wieder mit Hilfe der schon oben benutzten quadratischen Form vorgenommen.

Tabelle II.

Indizes	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\frac{\vartheta}{2}$ ber.
012 $01\bar{1}2$	14°11′	14°4′
014 $01\bar{1}4$	21°	21°2′
024 $02\bar{2}4$	31°54′	31°44′
030 $03\bar{3}0$	41°44′	41°46′
0110 $01\bar{1}\ 10$	47°41′	47°39′

Es ergab sich aus der Kombination je zweier Indizes stets nur eine Zone, womit auch hier die Orientierung nach nur einer Richtung fest-

steht. Diese Richtung (100) oder kristallographisch (10$\bar{1}$0) entspricht der gewöhnlichen hexagonalen *a*-Achse. Die Annahme der *a*-Achse als Orientierungsrichtung der Nadeln — im Gegensatz zu der an dem vorigen Mineral gefundenen Orientierung nach der *b*-Achse — aus der Identitätsperiode zeigte sich also auch bei der Indizesberechnung bestätigt. Die Orientierung nach der *a*-Achse, die sich bei den Fasern der fünf untersuchten Wachstumsschichten ergab, entspricht der kürzesten Identitätsperiode des Gitters.

Die vorstehenden Ergebnisse der Untersuchung des roten Glaskopfes stellen im wesentlichen eine Bestätigung der schon genannten Ergebnisse Böhms dar (a. a. O.). Zwar konnte nicht, wie dort, eine Orientierung nach der *c*-Achse festgestellt werden. Dagegen wurde eine Orientierung nach der *a*-Achse nachgewiesen. Es zeigen sich also bei den roten Glasköpfen Orientierungen nach drei verschiedenen kristallographischen Richtungen. Böhm hält nun eine Orientierung nach der *b*-Achse neben der *c*-Achsenorientierung, als primäre Wachstumserscheinung für unwahrscheinlich, und ist geneigt, alle nach der *b*-Achse orientierten roten Glasköpfe als Pseudomorphosen nach dem braunen Glaskopf anzusprechen. Wenn auch die Möglichkeit einer solchen Pseudomorphose gegeben ist — und Böhm weist dies auf röntgenographischem Wege durch thermische Entwässerung eines braunen Glaskopfes nach — so ist damit noch nicht erwiesen, daß alle nach der *b*-Achse orientierten roten Glasköpfe sekundärer Entstehung sind. Böhm prüfte seine Annahme an Aggregaten, bei denen Schichten von rotem und braunem Glaskopf übereinander lagen, wo also eine thermische Entwässerung, die sich über das ganze Aggregat hätte erstrecken müssen, wegen des Vorhandenseins der braunen Glaskopfschichten nicht angenommen werden konnte. Die roten Glaskopfschichten solcher Aggregate mußten demnach primärer Entstehung sein. Die Untersuchung zeigte nun, daß es sich bei den von Böhm untersuchten geschichteten roten Glasköpfen nicht nur um (nach Böhm) primär entstandene Schichten mit *c*-Orientierungen handelte, sondern daß auch solche mit *b*-Achsenorientierung vorlagen. Und zwar waren diese letzteren Schichten noch teilweise von braunen Glaskopfschichten eingeschlossen. Es wird nach diesem Befund die Annahme Böhms nicht nur zweifelhaft, wenigstens insofern sie Allgemeingültigkeit beansprucht, sondern es muß das Auftreten primär gebildeter nach der *b*-Achse orientierter roter Glasköpfe, neben der allerdings möglichen Pseudomorphose für durchaus möglich angenommen werden. Diese Tatsache erfährt in der vorliegenden Arbeit noch ihre Bestätigung da-

durch, daß eine weitere Orientierungsmöglichkeit für den Eisenglanz nachgewiesen wurde. Immerhin mag die a-Achsenorientierung eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen als die b-Achsenorientierung. Sie stimmt besser zu den Vorstellungen, die sich aus dem Groß-Möller-Prinzip herleiten, und ist auch mit dem von Mark geforderten Wachstum nach der kleinsten Gittertranslation in besserem Einklang.

Alle Eisenoxydhydrate sind kristallographisch Goethite, also rhombisch kristallisiertes $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Die einzelnen Beispiele werden trotzdem mit ihren früher von den Mineraliensammlern gegebenen Namen aufgeführt, wodurch eine gewisse Varietätsbezeichnung gegeben ist. Um den durch überschüssiges (adsorptiv gebundenes) Wasser ausgezeichneten Limonit zu kennzeichnen, sind bei diesen Präparaten, die durch Glühanalyse selbst bestimmten Wassergehalte angegeben.

Als erstes wurde ein brauner Glaskopf mit 13,48% Wasser, aus der Grube Luise bei Horhausen (Westerwald) untersucht. Das Aggregat war sehr feinfasrig. Der Radius des Sphärolithen, von dem noch ein gutes Bruchstück vorlag, betrug 1,5 cm. Das untersuchte Bündel hatte einen Öffnungswinkel von 10°. Infolgedessen lag noch erhebliche Streuung vor, die jedoch für die genaue Bestimmung der Identitätsperiode kein Hindernis mehr bildete, da der Schichtlinienabstand relativ groß war. Die Gesamtabweichung aus dem Film berechnet, beträgt 7°30′. Auf die mangelhafte kristallographische Orientierung der Individuen in bezug auf ihre Längsrichtung entfallen noch 2°30′.

Die Identitätsperiode längs der Faserachse errechnete sich aus dem Schichtlinienabstand zu 3,1 Å. Die strukturellen Daten waren in rhombischer Aufstellung

$$a_0 = 4{,}60 \text{ Å}, \quad b_0 = 10{,}01 \text{ Å}, \quad c_0 = 3{,}04 \text{ Å}.$$

Es liegt hiernach deutlich Orientierung nach der c-Achse, der kürzesten Identitätsperiode des Gitters vor (siehe Böhm, Tafel 6, Fig. 1).

Ähnliche Verhältnisse ergaben sich beim Nadeleisenerz (Goethit) von Friedrichroda. Die Beschaffenheit war radialfasrig bei einer Individuenlänge von 0,9 cm. Der Öffnungswinkel des untersuchten Bündels betrug etwa 7°. Aus dem Diagramm wurde die Gesamtabweichung zu 6° berechnet. Es entfallen demnach noch etwa 2°30′ auf die mangelhafte kristallographische Orientierung in bezug auf die Längsrichtung. Das Diagramm zeigte deutlich die Identität des Nadeleisenerzes mit dem braunen Glaskopf und stellt somit eine weitere Bestätigung der Untersuchungen Merwins, Frebolds und Böhms dar. Es liegt außerdem die gleiche Faserorientierung vor, nämlich nach der kristallographischen

c-Achse, mit der kürzesten Identitätsperiode des Gitters, die aus dem Röntgendiagramm der vorliegenden Substanz zu 3,08 Å bestimmt wurde.

Als Xanthosiderit wurde der Sammlung ein drittes Eisenhydroxydmineral entnommen. Es war ebenfalls von Friedrichroda und zeigte bei einem Wassergehalt von 15,43% radialfasrige bis stenglige Beschaffenheit. Das Röntgendiagramm ergab sowohl in bezug auf das Gitter als auch auf die Orientierung die Identität des Xanthosiderits mit dem braunen Glaskopf und dem Nadeleisenerz. Die Orientierung hat sich also ebenfalls nach der c-Achse vollzogen. Diese Identitätsperiode beträgt nach diesem Diagramm 3,1 Å.

Bei den Manganoxyden wurde im folgenden nur der Pyrolusit als Beispiel herangezogen, für den nachgewiesen ist (18), daß er als tetragonales MnO_2 (Polianit) mit mehr oder weniger adsorptiv gebundenem Wasser aufgefaßt werden muß. Das untersuchte Stück hatte einen Wassergehalt von 4,45% und stammte aus der Grube Luise bei Horhausen (Westerwald). Es war von grobfasriger sphärolithischer Textur. Unter-

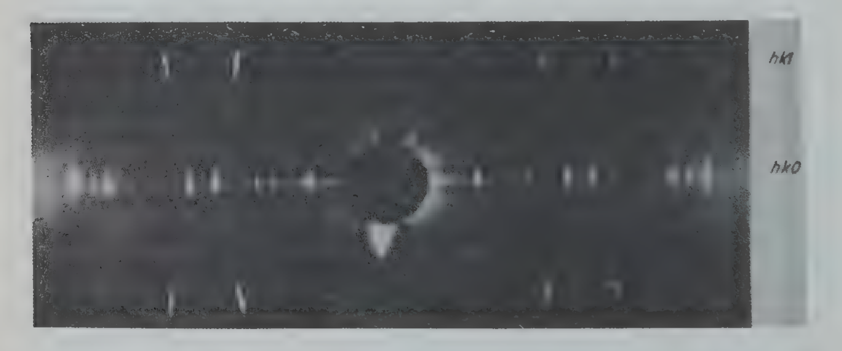


Fig. 9.

sucht wurde ein sehr dünnes, daher fast paralleles Bündel. Die Reflexverzerrung war infolgedessen sehr gering. Sie betrug etwa 2°. Bei der aus dem Diagramm (vgl. Fig. 9) errechneten Identitätsperiode längs der Faserachse von 2,8 Å ergibt sich, nach Vergleich mit den strukturellen Daten (18): Tetragonal $a = 4{,}41$ Å, $c = 2{,}87$ Å, eine Orientierung der Individuen nach der kristallographischen c-Achse, die wiederum die kürzeste Identitätsperiode des Gitters darstellt.

In bezug auf den Vergleich zwischen dem Habitus des Einzelkristalls und der Kristall-Längsrichtung in sphärolithischen Faseraggregaten boten die Silikate besonders instruktive Beispiele. Auf die bei den

parallelfasrigen Aggregaten der Silikate noch vorliegenden sehr wichtigen problematischen Fälle einzugehen, wird das Ziel einer weiteren Arbeit sein müssen.

Vollständig sphärolithisch waren Proben des Natroliths, $[Al(SiO_4)_3]^{Al}_{Na_2 H_4}$ vom Hohentwiel (Hegau). Es waren dies sehr feinfasrige Aggregate mit einem Radius von etwa 0,8 cm. Der Öffnungswinkel des untersuchten Splitters betrug 9°. Die aus der Reflexverzerrung berechnete Gesamtabweichung betrug 7°; demnach ist für mangelhafte kristallographische Orientierung der Individuen in bezug auf ihre Längserstreckung noch 2°30′ anzusetzen. Die Identitätsperiode längs der Faserachse war:

aus der 1. Schichtlinie 6,68 Å
» » 2. » 6,73 Å.

Die strukturellen Daten für den Natrolith in rhombischer Aufstellung sind (19):

$$a = 18{,}38\ \text{Å},\quad b = 18{,}71\ \text{Å},\quad c = 6{,}63\ \text{Å}.$$

Durch Vergleich folgt hieraus Orientierung nach der c-Achse, wiederum der kürzesten Identitätsperiode des Gitters.

Unvollständige Sphärolithenbildung zeigte der strahlig gewachsene Turmalin, $4\,[(SiO_4)_3Al_2R_6]\cdot[(B_2O_5)_3Al_2B_6]$.

Die Länge der fasrig bis stengligen Aggregate, die aus Uton (Schweden) stammten, betrug etwa 0,6 cm. Das untersuchte Bündel war fast parallel und enthielt 6 Individuen. Daher ergab es ein recht gutes Diagramm (vgl. Fig. 10), dessen Reflexverzerrung eine Abweichung der

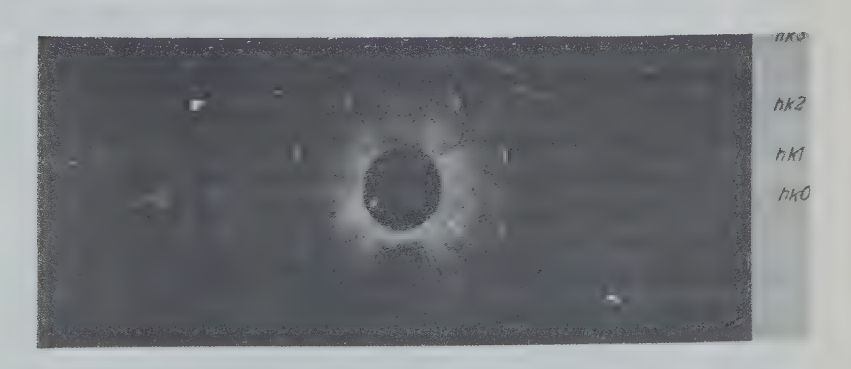


Fig. 10.

kristallographischen Richtung von der Fasererstreckung bis zu 1°30′ erkennen ließ. Die Identitätsperiode berechnete sich aus der

1. Schichtlinie zu 7,29 Å
2. » » 7,32 Å.

Die strukturellen Daten (20) waren für die hexagonale Aufstellung:

$$a = 16{,}23\ \text{Å},\quad c = 7{,}26\ \text{Å}.$$

Der Vergleich mit den gefundenen Translationsgrößen zeigt, daß eine Orientierung nach der c-Achse vorliegt.

Ebenfalls ohne vollständige Sphärolithenbildung, dabei radialgrobfasrig war der Epidot, $[SiO_4]_3{}^{Al_2}_{Ca_2}(Al, Fe)OH$ von Fuchsberge bei Striegau (Schles.). Der Öffnungswinkel des untersuchten Bündels betrug 7°. Die Abweichung gegen die Faserrichtung berechnete sich aus der Reflexverzerrung zu $3\frac{1}{2}$°; sie ist demnach fast vollständig auf die mangelhafte Parallelität zurückzuführen. Die kristallographische Orientierung der Individuen ist verhältnismäßig gut. Die Identitätsperiode längs der Faserachse wurde berechnet: Aus der ersten Schichtlinie zu 5,70 Å, aus der zweiten Schichtlinie zu 5,67 Å. Die strukturellen Daten sind (21):

$$\text{monoklin}\quad a = 8{,}84\ \text{Å},\quad b = 5{,}60\ \text{Å},\quad c = 10{,}10\ \text{Å}.$$

Aus dem Vergleich mit der gefundenen Identitätsperiode ist ersichtlich, daß die Orientierung der Individuen des Aggregats nach der b-Achse vollzogen ist. Auch diese stellt die kürzeste Identitätsperiode des Gitters dar.

Als weiteres, sphärolithisch gewachsenes Silikatmineral lag ein Pyknit, $[SiO_4](F, OH)_2Al_2$, von Zinnwald vor. Die Individuen waren radialgrobfasrig. Zur Untersuchung wurde ein fast paralleles, wenige Fasern enthaltendes Bündel benutzt. Aus der Reflexverzerrung des Diagramms wurde die Abweichung, die fast ausschließlich auf mangelhafte, kristallographische Orientierung der Individuen zurückzuführen ist, noch zu etwa 2° berechnet. Die Identitätsperiode längs der Faserachse betrug:

aus der 1. Schichtlinie berechnet:	8,40 Å
» » 2. » »	8,38 Å
» » 3. » »	8,41 Å
im Mittel:	8,39 Å.

Die strukturellen Daten waren in rhombischer Aufstellung (22):

$$a = 4{,}64\ \text{Å},\quad b = 8{,}78\ \text{Å},\quad c = 8{,}37\ \text{Å}.$$

Hieraus folgt, daß eine Orientierung nach der c-Achse vorliegt.

Von feinfasriger Beschaffenheit, dabei strahlig gewachsen, waren Proben eines Tremolits, $[SiO_4 \cdot SiO_2]_2{}^{Ca}_{Mg_3}$, vom St. Gotthard. Die Länge der Individuen war etwa 1,7 cm. Es gelang, ein Aggregat von ganz kleinem Öffnungswinkel herauszuspalten. Dabei entstand, der Erwartung gemäß, ein gutes Schichtliniendiagramm ohne bemerkenswerte Reflexverzerrung. Die Gesamtabweichung berechnete sich hieraus zu $2\frac{1}{2}°$. Da der Eröffnungswinkel etwa 3° betrug, war die kristallographische Orientierung mit maximal 1° Streuung eine recht gute zu nennen. Die Identitätsperiode längst der Faserachse betrug: 5,41 Å. Aus einem Vergleich mit den strukturellen Daten (23):

$$\text{monoklin} \quad a = 9{,}78\ \text{Å}, \quad b = 17{,}8\ \text{Å}, \quad c = 5{,}26\ \text{Å}$$

folgt, daß hier eine Orientierung nach der c-Achse, der kürzesten Identitätsperiode, vorliegt.

Das letzte in dieser Reihenfolge untersuchte Silikatmineral war der Anthophyllit, der als Amphibol auch in der parallelfasrigen Ausbildung als Asbest vorhanden ist. Auf diese Ausbildungsform einzugehen, war wegen der durch das Thema gebotenen Beschränkung nicht möglich.

Das vorliegende strahlig gewachsene, dabei feinfasrige Aggregat stammte von Hrubschitz (Mähren). Die Länge der Individuen betrug 1,1 cm. Das untersuchte Bündel besaß einen ganz geringen Öffnungswinkel. Aus der unwesentlichen Reflexverzerrung des Diagramms wurde die Streuung zu ungefähr 2° berechnet. Es bleiben demnach für mangelhafte Orientierung noch maximal 1° übrig. Die Identitätsperiode längs der Faserachse betrug:

aus der 1. Schichtlinie berechnet:	5,29 Å
» » 2. » »	5,27 Å
im Mittel:	5,28 Å.

Aus den strukturellen Daten (23)

$$\text{rhombisch} \quad a = 18{,}5\ \text{Å}, \quad b = 17{,}9\ \text{Å}, \quad c = 5{,}27\ \text{Å}$$

folgt, daß das vorliegende Mineral nach seiner c-Achse, der kürzesten Identitätsperiode orientiert war.

Von den Phosphaten wurde der Wavellit $4\,(PO_4)Al \cdot 2\,Al(OH)_3, \cdot 9H_2O$ untersucht, der für das sphärolithische Wachstum allgemein, neben dem Markasit vielleicht das bekannteste Beispiel ist.

Das erste Stück stammte aus Devonshire (Engl.). Die Individuen waren sehr feinfasrig und besaßen eine Länge von 0,5 cm. Auch hier lag keine Entwicklung zu vollständigen Sphärolithen vor. Das unter-

suchte Bündel, aus ganz wenigen Individuen bestehend, hatte nur noch einen Öffnungswinkel von 2°. Das Schichtliniendiagramm ist denn auch ohne wesentliche Reflexverzerrung. Sie wurde zu maximal 1°30′ berechnet. Die kristallographische Orientierung der Fasern war also sehr gut zu nennen. Für die Identitätsperiode längs der Faserachse wurde berechnet: 7,34 Å.

Ein zweites Stück stammte aus Cernowicz (Böhmen). Dieses Aggregat zeigte dieselbe Beschaffenheit wie das vorhergehende. Die Faserlänge war hier etwa 0,3 cm. Das untersuchte Bündel war fast parallel. Es

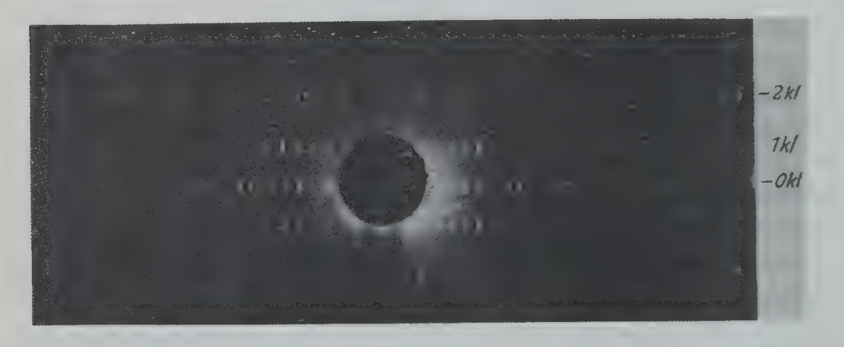


Fig. 11.

zeigte sich in dem Diagramm (s. Fig. 11) keine wesentliche Verzerrung. Die daraus bestimmte Streuung der kristallographischen Orientierung in bezug auf die Faserachse betrug maximal 2°. Die Identitätsperiode längs der Faserachse betrug:

aus der 1. Schichtlinie berechnet: 7,33 Å
» » 2. » » 7,32 Å.

Röntgenographische Daten, die zur Orientierungsbestimmung vergleichend herangezogen werden konnten, lagen für den Wavellit noch nicht vor. Um auf röntgenographischem Wege die Orientierungsbestimmung vollständig durchführen zu können, mußte deshalb eine Strukturbestimmung des Wavellits vorgenommen werden, die im folgenden Kapitel mitgeteilt wird. Unter Benutzung der dort gefundenen strukturellen Daten ergibt sich, daß der Wavellit nach seiner a-Achse, der kürzesten Identitätsperiode des Gitters, orientiert ist.

Aus der Übersichtstabelle Nr. III ergibt sich also, daß die kleinste Identitätsperiode bei den untersuchten Beispielen 12mal, daß aber auch 4mal eine größere Identitätsperiode vorkommt.

Übersichtstabelle III.

	Substanz	Fundort	Beschaffenheit	Kristallklasse	Identitätsperiod.	Orient.-Abweichg.
1.	Markasit	Noyon (Fr.)	feinfasr.	rhombisch	+	max. 2°
2.	Blutstein	Schneeberg (Sa.)	sehr feinf.	rhomboedr.	+	« 2°
3.	Rot. Glaskopf	Herdorf	« «	«	+	« 3°
4.	« «	Schneeberg (Sa.)	« «	«	—	« 2°30
5.	Braun. «	Horhausen (Westerwald)	« «	rhombisch	—	« 2°30
6.	Nadeleisenerz	Friedrichroda	grobfasr.	«	—	« 2°30
7.	Xanthosiderit	Friedrichroda	fasr. bis nadl.	«	—	« 3°
8.	Pyrolusit	Horhausen (Westerwald)	grobfasr.	tetragonal	—	« 2°
9.	Natrolith	Hohentwiel	sehr feinf.	rhombisch	—	« 1°30
10.	Turmalin	Uton (Schweden)	fasr. bis stenglig	hexagonal	—	« 1°30
11.	Pyknit	Zinnwald	grobfasr.	rhombisch	+	« 2°
12.	Tremolit	St. Gotthard	feinfasr.	monoklin	—	« 1°
13.	Anthophyllit	Hrubschitz (Mähren)	«	«	—	« 1°
14.	Epidot	Striegau (Schles.)	grobfasr.	«	—	« 1°
15.	Wavellit	a) Devonshire (Engl.)	feinfasr.	rhombisch	—	« 1°30
		b) Cernowicz (Böhmen)	«	«	—	« 1°

Erl.: — = kürzeste Identitätsperiode;
+ = eine größere Identitätsperiode.

VI. Die Bestimmung der Elementarzelle von Wavellit.

Die Bestimmung der Kantenlängen durch die Identitätsabstände, die durch Drehkristallaufnahmen um mehrere mutmaßliche Achsenrichtungen gefunden werden, konnten wegen der feinfasrigen Individuen, aus deren ganzem Aggregat es außerdem noch schwierig war, ein Einkriställchen herauszupräparieren, nicht durchgeführt werden. Es lag jedoch auf der Hand anzunehmen, daß die für die Faserorientierung gefundene Identitätsperiode einer Achsenlänge entsprach. Deshalb wurde im folgenden versucht, durch einen Vergleich mit den zu bestimmenden

topischen Parametern zum Ziele zu gelangen. Das kristallographische Achsenverhältnis war:

$$a:b:c = 0{,}505:1:0{,}375 \text{ (Senff).}$$

Das spezifische Gewicht liegt zwischen 2,3 und 2,4 und wurde für das vorliegende Stück zu 2,33 bestimmt. Die chemische Molekülformel war:

nach Tschermak-Becke: $(HOAl)_3 \cdot P_2O_8 \cdot 5\,H_2O$
Niggli: $4(PO_4)Al \cdot 2\,Al(OH)_3 \cdot 9\,H_2O$.

Das sich aus der zweiten Formel ergebende Molekulargewicht ist gleich dem doppelten der ersten, vermindert um $1\,H_2O$.

Aus praktischen Gründen wurde mit dem kleineren Molekül gerechnet, wobei dann, sollte es notwendig erscheinen, das größere leicht durch Verdoppelung erhalten werden konnte. Der geringe Fehler, der in diesem Falle in bezug auf die errechneten Achsen gemacht wird, läßt sich einfach ausgleichen, indem man dieselben mit einem Proportionalitätsfaktor m multipliziert. Es ist $m = 1{,}007$. Seine Größe ist jedoch derart, daß er praktisch vernachlässigt werden kann.

Zur Berechnung des Molekülvolumens wurde folgende Beziehung benutzt:

$$V = \frac{M \cdot 1{,}64 \cdot 10^{-24}}{s}.$$

Darin sind V = Molekülvolumen, M = Molekulargewicht, s = spez. Gew.

Die entsprechenden Werte eingesetzt, ergibt sich: $V = 289{,}99$.

Mit Hilfe des kristallographischen Achsenverhältnisses wurden daraus folgende Parameter bestimmt:

in Å-Einheiten: $a = 5{,}776$
$b = 11{,}44$
$c = 4{,}289$.

Diese Werte ermöglichten die Berechnung sämtlicher, sowohl zur Vervielfachung der Molekülzahl, als auch zur Vervielfachung einer oder mehrerer Achsen erforderlicher topischer Parameter, soweit sie ihrer Größenordnung nach zum Vergleich mit der experimentell gefundenen Identitätsperiode herangezogen werden mußten. Die Tabelle IV enthält diejenigen Parametertripel, von denen jeweils ein Parameter dieser Identitätsperiode nahekommt. Bei der Auswahl wurden größere Unstimmigkeiten als 3% nicht zugelassen.

Die Entscheidung darüber, welches dieser vier Tripel für die Kantenlänge der rhombischen Elementarzelle in Frage kommt, konnte nur die Auswertung des Röntgendiagramms liefern. Zu diesem Zweck wurde jedoch noch von einem besonders herauspräparierten Einkristall eine Drehkristallaufnahme nach der Schie-

Tabelle IV.

Nr.	Molekülzahl	V	$a:b:c$	$a:b:2c$	$2a:b:c$
1	2	580	$a\sqrt[3]{2} = 7{,}270$ Å $b\sqrt[3]{2} = 14{,}414$ « $c\sqrt[3]{2} = 5{,}404$ «		
2	4	1160		$a\sqrt[3]{2} = 7{,}27$ Å $b\sqrt[3]{2} = 14{,}414$ « $2c\sqrt[3]{2} = 10{,}808$ «	
3	5	1450	$a\sqrt[3]{5} = 9{,}866$ Å $b\sqrt[3]{5} = 19{,}562$ « $c\sqrt[3]{5} = 7{,}334$ «		
4	10	2900			$2a\sqrt[3]{5} = 19{,}732$ Å $b\sqrt[3]{5} = 19{,}561$ « $c\sqrt[3]{5} = 7{,}334$ «

bold-Methode gemacht (vgl. Fig. 12). Der Abstand der Drehachse bis zum Film war 5,72 cm. Die Identitätsperiode in Richtung der Faserachse ergab, in guter Übereinstimmung mit den früheren Aufnahmen: 7,35 Å.

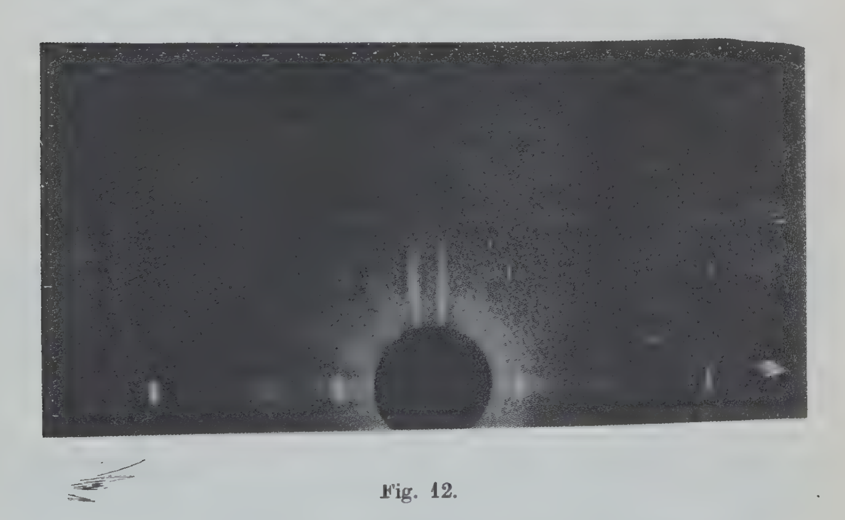


Fig. 12.

Diese Identitätsperiode weist allerdings mehr auf die Möglichkeit der Parametertripel Nr. 3 und 4. Jedoch kann eine kleine Ungenauigkeit in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes oder des kristallographischen Achsenverhältnisses leicht die Differenz der a-Werte der Tripel 1 und 2 mit dem Wert der Identitätsperiode hervorrufen, so daß die Realisierbarkeit aller vier Tripel in bezug auf das Diagramm abgeschätzt werden mußte. Jedoch genügte hier zunächst die Prüfung der Lage

der ersten Reflexe. Dieser Untersuchung liegt die Überlegung zugrunde, daß die Werte der fixierten topischen Parameter sowohl durch die Vervielfachung einer oder mehrerer Achsen als auch durch die Einführung mehrerer Moleküle in die Elementarzelle stets größer werden, wie das auch aus Tabelle IV hervorgeht. Der Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2}$ ist aber der Größe der Netzebenenabstände, und als solchen auch den Kantenlängen der rhombischen Elementarzelle, nach der Braggschen Beziehung umgekehrt proportional. Durch den Abstand der ersten Reflexe vom Primärstrahldurchstoßpunkt ist demnach ein ganz bestimmtes Parametertripel fixiert.

Jedes Tripel, das größere Werte enthält, würde einen kleineren Abstand der ersten Reflexe ergeben, und umgekehrt, jedes Tripel mit kleineren Werten einen größeren Abstand. Dadurch ist die Prüfung der Parameter verhältnismäßig einfach, ohne daß für jedes Tripel der Versuch einer Indizierung gemacht werden muß.

Dabei zeigte sich, daß die Tripel 1 und 4 allerdings durch diese Vorprüfung ausscheiden mußten. Dagegen war die Entscheidung über die Realisierbarkeit der Tripel 2 und 3 nach den Forderungen der ersten Reflexe zweifelhaft. Für beide mußte deshalb der Versuch einer Indizierung gemacht werden.

Hierzu wurde die quadratische Form des rhombischen Systems benutzt:

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2$$

ferner:

$$k_{11} = \frac{\lambda^2}{a^2}; \quad k_{22} = \frac{\lambda^2}{b^2}; \quad k_{33} = \frac{\lambda^2}{c^2}$$

somit ergibt sich:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2} \right)$$

oder nach Einsetzen der Parameter

für das 2. Tripel $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}9380\ (0{,}01892\, h_1^2 + 0{,}004816\, h_2^2 + 0{,}008574\, h_3^2)$,

für das 3. Tripel $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}9380\ (0{,}01028\, h_1^2 + 0{,}002614\, h_2^2 + 0{,}01861\, h_3^2)$.

Die folgende Tabelle V enthält die für beide Tripel theoretischen Werte im Vergleich mit denen aus dem Film.

Tabelle V.

2. Tripel		im Film	3. Tripel	
Ind.	$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\frac{\vartheta}{2}$	Ind.	$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet
011	6°26	6°28	110	6°15
012	11°3	11°13	200	11°20
030	11°30		040	11°25
			210	11°41
031	12°45	12°48	220	12°43
022	12°57		140	12°46
040	15°36	15°38	—	—

Wie aus der Tabelle folgt, ist das 3. Tripel nicht imstande, sämtliche Reflexe des Diagramms zu indizieren. Damit ist die Entscheidung zugunsten des 2. Tripels gefallen, mit dem eine Indizierung sämtlicher Reflexe gelang. Dies zeigt Tabelle VI.

Tabelle VI.

Nr.	Ind.	$\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität (geschätzt)	Nr.	Ind.	$\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität (geschätzt)
1	011	6°26	6°28	st	12	131	14°56	14°56	m
2	012	11°3	11°13	sst		122	15°7		
	030	11°30			13	140	17°7	16°54	s
3	031	12°45	12°48	m	14	141	18°30	18°52	m
	022	12°57				123	19°2		
4	040	15°36	15°38	ss	15	133	21°24	21°37	st
5	023	17°30	17°23	sst		104	21°56		
6	050	19°38	19°21	s	16	211	16°50	16°52	ss
7	051	20°18	20°8	st	17	220	17°22	17°18	ss
	004	20°45			18	221	18°9	18°3	s
8	111	9°55	9°46	st	19	202	18°38	18°28	ss
9	120	10°38	10°13	m	20	232	22°7	21°54	ss
10	121	11°53	12°3	s	21	223	23°41	23°36	s
11	112	13°33	13°42	m					
	130	13°50							

In Tabelle VI bedeuten:

ss = sehr schwach
s = schwach
m = mittel
st = stark
sst = sehr stark.

Es folgt demnach sowohl auf Grund der gefundenen Identitätsperiode als auch aus dem für das Molekülvolumen berechneten Kantenlängen der rhombischen Elementarzelle, daß der Wavellit die folgenden Achsenlängen besitzt:

$$a = 7{,}27\ \text{Å}$$
$$b = 14{,}41\ \text{Å}$$
$$c = 10{,}80\ \text{Å}.$$

Die Dichte ist dann unter der Annahme, daß die Elementarzelle 4 Moleküle $(HOAl)_3 \cdot P_2O_8 \cdot 5\ H_2O$ besitzt, = 2,44 bzw. wenn

2 Moleküle $4\ (PO_4)Al \cdot 2\ Al(OH)_3 \cdot 9\ H_2O$, $d = 2{,}337$.

VII. Diskussion der Ergebnisse.

a) Folgerungen aus den Resultaten.

Es wurde festgestellt, daß alle Sphärolithe eine, das ganze Aggregat durchsetzende, in jedem Individuum gleichbleibende Orientierung

zeigten. Man kann daraus mit Sicherheit ableiten, daß es eine willkürliche, nicht orientierte sphärolithische Wachstumsstruktur nicht gibt. Vielmehr verlief stets eine wichtige kristallographische Richtung der Faserachse parallel. Abgesehen von der Streuung um diese Richtung zeigte sich nie eine gesetzmäßige Abweichung. Übrigens war diese Streuung sehr gering. Es ist noch wesentlich, den Nachdruck darauf zu legen, daß die Orientierung nach einer, und nur einer Richtung vollzogen war. Für einen kleinen Bereich liegt demnach näherungsweise eine dimensionale Gitterparallelität vor. Damit ist jedoch eine etwaige mehrdimensionale Gitterparallelität noch nicht ausgeschlossen. Die Entscheidung darüber lieferte eine Reihe von Röntgendiagrammen, bei denen ein Aggregat von genügend großem Querschnitt, d. h. ein Aggregat, das eine genügend große Anzahl von Fasern enthielt, in den Strahlengang gebracht wurde, ohne daß eine Drehung vorgenommen wurde, oder aber in paralleler Lage durch den Röntgenstrahl hindurchgeschoben wurde. Das Erscheinen eines regelrechten, einem gedrehten Einkristall entsprechenden Schichtlinienphotogramms bewies die nur eindimensionale Gitterparallelität.

Während an ein und demselben Aggregat immer nur ein Orientierungsgesetz wirksam war, wurden bei verschiedenen Aggregaten ein und derselben Kristallart sehr wohl Verschiedenheiten der kristallographischen Orientierung beobachtet. Aus der Möglichkeit der mehrfachen Orientierung in verschiedenen Vorkommen folgt, daß es sich bei der Orientierung der Sphärolithe nicht um eine, von vornherein definierte kristallographische Richtung handelt. Diese Feststellung ist auch zur Erkennung eines generellen ursächlichen Zusammenhangs nötig. Die röntgenographische Untersuchung hat nämlich eindeutig ergeben, daß es sich weder für die Gesamtheit der untersuchten Sphärolithe noch für verschiedene Vorkommen eines einzelnen Minerals um eine definierte kristallographische Richtung handelt; daß die Orientierungsrichtung vielmehr sowohl in bezug auf die kristallographische Richtung als auch in bezug auf die Größe der Identitätsabstände von Mineral zu Mineral variiert.

Es ist bei numerischer Betrachtung der röntgenometrischen Resultate keine Regel zu erkennen, die imstande wäre, die Orientierungsmöglichkeit eines Sphärolithen eindeutig zu erfassen oder gar vorherzusagen. Die Regel, wonach sich die Orientierung nach der kürzesten Identitätsperiode vollzieht, hat sich mehrmals (z. B. beim Markasit, sphär. Eisenglanz wie roter Glaskopf, Pyknit) durchbrochen gezeigt. Sie genügt deshalb nicht für eine allgemein gültige Erklärung.

b) Das Groß-Möllersche Ausleseprinzip in bezug auf die Orientierung der sphärolithischen Faser.

Anders als mit der obengenannten Regel ist es mit der zweiten für die Orientierung gegebenen Erklärung: dem Groß-Möllerschen Ausleseprinzip.

Zunächst wäre festzustellen, ob das Ausleseprinzip die Orientierung nach nur einer Richtung verlangt. An sich wäre es nämlich sehr wohl denkbar, daß bei einem Mineral, mit zwei Richtungen maximaler, nicht sehr unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten, bald die eine, bald die andere als Orientierung auftritt. Diese Möglichkeit hängt von der Keimdichte ab. Je größer die Keimdichte ist, desto geringer wird die Möglichkeit einer schwankenden Orientierung nach mehreren kleineren Kristalldurchmessern. Eine solche Unregelmäßigkeit in der einheitlichen Orientierung hängt ferner von dem Verhältnis der zwei in Frage kommenden Durchmesser zueinander ab. Nähert sich dieses der Einheit, dann wird die Möglichkeit einer Orientierung nach einem kleineren Durchmesser größer. Nur wo diese Bedingung ziemlich genau erfüllt ist, ist im schon erwähnten Röhrchenexperiment der kleinere Durchmesser als Orientierung zu erwarten. Es liegt indessen im Wesen der sphärolithischen Faserstruktur, fast ausschließlich und am ausgeprägtesten bei Mineralen symmetrieärmerer Klassen aufzutreten. Der Grund für diese zunächst empirische Feststellung muß in diesem Zusammenhang darin gesucht werden, daß in diesen Kristallklassen die Kristalldurchmesser erheblichere Größenunterschiede zeigen können. Daraus folgt, daß das Verhältnis zweier Durchmesser bei den für sphärolithisches Wachstum in Frage kommenden Mineralen erheblich von 1 abweicht, womit bei nur einigermaßen genügender Keimdichte, die dazu für das Entstehen eines Sphärolithen an sich schon notwendig ist, die kristallographische Orientierung der Individuen innerhalb eines sphärolithischen Aggregats nach nur einer Richtung durch das Wirken des Ausleseprinzips gesichert ist.

Dieses Prinzip liefert noch einen weiteren Grund. Es ist nämlich bei den sphärolithischen Fasern die Länge gegenüber dem Querschnitt außerordentlich groß, d. h. die Weglänge ist so groß, daß selbst bei nicht sehr voneinander abweichenden Kristalldurchmessern (s. dazu jedoch oben) die mit der größeren Wachstumsgeschwindigkeit ausgestattete Faser sehr bald einen solchen Vorsprung erhält, daß sie die konkurrierende Faser überflügelt und ihr den Weg versperrt. Dies ist der Vorgang, wie ihn auch Popoff unter dem Mikroskop verfolgen konnte.

c) Der geometrische Auslesevorgang in einer fasrigen Achatdruse.

An besonders ausgewählten Beispielen ließ sich der Auslesevorgang auch mikroskopisch sichtbar machen. Es lag ein Achat vor, der aus brasilianischen Mandelsteinen stammen dürfte. Siehe hierzu Tafel 1. Fig. 1 gibt einen Anschliff, der den nötigen Einblick über die im einzelnen im Dünnschliff betrachteten Stellen gewährt. In Fig. 3 ist das nämliche Stück schematisch gezeichnet. Die Punkte *A*—*G* (Fig. 2) stimmen mit Markierungen gleicher Buchstabenbezeichnung in den Dünnschliffen überein. Die Rinde der Achatmandel bei *A* zeigt in dem ersten Dünnschliff das Herauswachsen dendritischer Gebilde nach dem Inneren der Höhlung hin. Die Kristallbüschel behindern sich in ihrer radialen Ausbreitung, und in solchen Fällen, wo größere Büschel zusammenstoßen, ergeben sich deutliche Felderteilungen. In Punkt *B* wird durch Zusammentreffen zweier Feldergrenzen das Wachstum der dazwischenliegenden fasrigen Gebilde abgeschlossen. Das gleiche vollzieht sich in *C*. Bei *D* ist das büschelförmige Wachstum zugunsten eines filzigen Faserwachstums zurückgetreten, bei dem aber durch Überkreuzung verschieden gerichteter Fasern dunkle Flecke die Richtungsorientierung anzeigen. Ähnlich sind die Verhältnisse bei *E* zu beurteilen, die in ihrem oberen Teil schließlich zu parallelfasrigem Wachstum führen, wie es besonders deutlich bei *F* in Erscheinung tritt. Damit ist der Auslesevorgang abgeschlossen, und es beginnt mit einem weiteren grobkristallinen Wachstum sogar eine gewisse Verwirrung der parallelfasrigen Struktur, indem einige Fasern zu groben und recht unregelmäßig in das Nachbargebiet eindringenden Einkristallen auswachsen.

d) Das Groß-Möllersche Ausleseprinzip und das Auftreten einer mehrfachen Orientierung.

Doch auch die mehrfache Orientierung eines Minerals in verschiedenen Vorkommen vermag das Groß-Möllersche Ausleseprinzip zu erklären. Dazu soll auf die Vorgänge beim ursprünglichen Röhrchenexperiment mit Salol zurückgegriffen werden. Im allgemeinen trat dort die *a*-Achse als Orientierung auf. Unter gewissen Kristallisationsbedingungen stellte sich jedoch eine andere Richtung, die *c*-Achse als Orientierung ein. Möller (24) konnte nachweisen, daß diese Erscheinung eine Folge des bei etwa 40° eintretenden Habituswechsels des Salols war. Bei einer Unterkühlung bis zu 40° stellt die *c*-Achsenrichtung den längsten Kristalldurchmesser dar, wodurch ihr Eintreten als Orientierung sich durchaus nach dem Ausleseprinzip vollzieht. Bei weiterer Unter-

kühlung tritt die a-Achse als längster Durchmesser und damit als Orientierung auf. Da noch keine röntgenographischen Daten über Salol vorlagen, konnte zunächst ein Vergleich der Identitätsperioden nicht vorgenommen werden; doch erschien es im Rahmen dieser Arbeit wünschenswert, die Substanz, an der schon Groß und Möller das Prinzip der Keimauslese wachstumstechnisch nachwiesen, eingehend, auch in bezug auf die Identitätsperioden zu untersuchen. Es wurden Drehkristallaufnahmen gemacht, aus deren Schichtlinienabstand die Achsenlängen des Salol bestimmt wurden. Als Material wurden zwei, im Röhrchenexperiment hergestellte, nach den beiden Achsen orientierte Kriställchen benutzt, wobei die jeweilige Orientierungsrichtung zur Drehachse gemacht wurde.

Es ergab sich:

$$a = 11{,}24\ \text{Å}$$
$$c = 8{,}08\ \text{Å}.$$

Aus dem kristallographischen Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9684:1:0{,}6971$ wurde die dritte Achse berechnet zu

$$b = 11{,}62\ \text{Å}.$$

Hieraus folgt, daß es sich beim Auftreten der a-Achsenorientierung des Salol durchaus nicht um das Erscheinen der kürzesten Identitätsperiode handelt. Weiterhin mag der Salol als Beispiel dafür dienen, daß beim Einkristall der größte Durchmesser nicht immer mit der kürzesten Identitätsperiode zusammenfällt, weshalb die durch ihn hervorgerufene Orientierung nicht gittermäßig, sondern nur rein geometrisch, habitusabhängig bedingt sein kann. Geht ein Habituswechsel soweit, daß die Reihenfolge der Größe der Kristalldurchmesser verändert, so ist damit auch die Möglichkeit des Auftretens einer zweiten Orientierung gegeben. Man kann also nicht von dem größten Kristalldurchmesser eines Minerals schlechthin sprechen, und es handelt sich deshalb bei der Orientierung verschiedener Aggregate selbst eines einzigen Minerals nicht um eine von vornherein definierte kristallographische Wachstumsrichtung.

Ist schon keine gittermäßig definierte Richtung für die Orientierung der Sphärolithe vorhanden, so geht es auch nicht an, aus dem fasrigen Wachstum auf die langgestreckte Form des Moleküls zu schließen, wie man im Anschluß an die smektischen Substanzen oft getan hat. Diese Annahme stößt bereits in formaler Hinsicht auf Schwierigkeiten.

e) Die Bedeutung der Größe der Identitätsperiode.

Trotzdem nach dem Vorhergehenden die Bedeutung der Identitätsperiode für die Orientierung der Kristallnadel wesentlich vermindert ist,

so geht doch aus der Übersichtstabelle III hervor, daß zwar nicht alle, indessen die Mehrheit der untersuchten Minerale eine Orientierung nach der kürzesten Gittertranslation aufweisen. Die wenigen hierdurch nicht erfaßten Substanzen zeigen eine Orientierungsperiode, die allerdings zum mindesten als eine sehr kurze Translation des Gitters bezeichnet werden muß. Die Behauptung läßt sich danach am besten dahin erweitern, daß als Orientierung stets sehr kurze Translationen auftreten. Diese Erweiterung entspricht durchaus dem Gedankengang, der zu obiger Behauptung führte. Denn Mark (a. a. O.) weist ausdrücklich auf die Parallelität der Erscheinung bei prismatisch nadelförmigen Einkristallen, wo auch eine sehr kurze Identitätsperiode in der Längserstreckung liegt. Daß es sich dabei nicht immer um die kürzeste Translation handelt, wurde schon am Salol nachgewiesen. Hiernach läßt sich sehr wohl sagen, daß Lage und Größe der Identitätsperioden in bezug auf die Längserstreckung bei Einkristallen mit derjenigen bei polykristallinen Aggregaten übereinstimmt. Damit ist wiederum der Anschluß an das Groß-Möllersche Ausleseprinzip gefunden. Die Orientierung vollzieht sich also nicht nach der kürzesten oder einer sehr kurzen Identitätsperiode, sondern nach der Richtung größter Wachstumsgeschwindigkeit, wobei das Erscheinen der kurzen Identitätsperioden sekundärer Art ist.

f) Der Keimhabitus der sphärolithischen Faseraggregate.

Bei der Betrachtung der Übersichtstabelle III fällt auf, daß die als Orientierung auftretenden Richtungen nicht nur größten Kristalldurchmessern, sondern auch stets kristallographischen Achsen entsprechen. Diese Tatsache bedarf im Zusammenhang mit dem Groß-Möllerschen Ausleseprinzip einer Erläuterung; denn es scheint hier ein Widerspruch vorzuliegen.

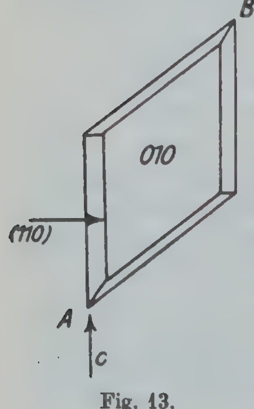


Fig. 13.

Betrachten wir z. B. einen monoklinen Gipskristall. Der Habitus des entsprechenden Einkristalls sei durch die Fig. 13 gegeben.

Seine Lage in der Zeichnung ist aus den eingeschriebenen Indizes ersichtlich. Seine Längserstreckung liegt zwischen A und B. Diese Richtung ist nicht kristallonomisch, also auf keinen Fall eine Achsenrichtung. Ähnlich liegt das Verhältnis für sehr viele monokline und für alle triklinen Kristalle. Es bliebe als Ausweg die Annahme, daß bei solchen Kristallen nur eine angenäherte Orientierung nach den

Kristallachsen vorliegt. Um diese Annahme zu prüfen, wurden Röntgendiagramme von Fasergipsen gemacht. Es ergab sich bei feinfasrigen Aggregaten eine Faserachse mit der Identitätsperiode 6,3 Å und einer Streuung von weniger als 1 Winkelgrad. Mit wachsenden Durchmessern wurde die Orientierung schlechter[1]). Gerade bei den feinfasrigen Aggregaten hatte sich indessen, wie schon bemerkt, die Orientierung sehr genau in der Richtung der *c*-Achse vollzogen. Bleibt man bei der Erklärung der Orientierung der parallelfasrigen Aggregate bei dem geometrischen Ausleseprinzip, so kommt man zu besonderen Folgerungen für den Habitus des Keimstadiums, in dem sich die Auslese vollzieht.

Diese Forderungen erfüllt am besten der nadlige Habitus: Denn 1. überwiegt darin ein Durchmesser alle anderen erheblich, und 2. ist so das Auftreten der kristallographischen Achsenrichtungen als Orientierung sehr gut erklärt, da die Nadelrichtung selbst nur in einer Achsenrichtung liegen kann.

VIII. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Identitätsperioden längs der Faserachse von einer Reihe von sphärolithischen Faserstrukturen festgestellt.

2. Innerhalb eines ganzen Aggregates sind sämtliche Fasern nach einer, und nur einer kristallographischen Richtung orientiert.

3. Diese Richtung deckt sich stets, ohne Berücksichtigung einer anderen Gesetzmäßigkeit, mit den größten Kristalldurchmessern des betreffenden Mineralhabitus, derart, daß bei etwaigem Habituswechsel des Minerals in verschiedenen Aggregaten desselben verschiedene kristallographische Richtungen als in jedem einzelnen dieser Aggregate streng eindeutige Orientierung, auftreten können.

4. Diese Tatsache entspricht den Forderungen des Groß-Möllerschen Ausleseprinzips, weshalb dieses als Orientierungsgesetz angenommen wurde.

5. Für den bei der Orientierung der sphärolithischen Faser nach diesem Prinzip wirkenden Habitus muß man bei Kristallen geringerer Symmetrie einen nadligen Keimhabitus voraussetzen, um die beobachteten Erscheinungen zu erklären.

6. Durch Drehkristallaufnahmen wurden die strukturellen Achsenlängen des Salols festgestellt.

7. Es wurden die Kantenlängen der rhombischen Elementarzelle des Wavellit bestimmt.

---

1) Vgl. Mügge.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die ständige Hilfe und Förderung bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Groß, zu großem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

1. Lehmann, O.: Molekularphysik 1, 350. 1888.
2. Schmidt, R.: Beschaffenheit und Entstehung parallelfasriger Aggregate von Steinsalz und Gips. Diss. Kiel 1911.
3. Taber, St.: The Origin of Veins of the Asbestform Minerals. Pr. Nat. Acad. Washington 2, 659. 1916.
4. Groß, R., u. H. Möller: Über das Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen. Z. Physik 19, 375. 1923.
5. Möller, H.: Die Gesetze des Keim- und Kristallwachstums mit besonderer Berücksichtigung der Keimauslese und des orientierten Kristallwachstums. Diss. Greifswald 1924.
6. Popoff, B.: Die Erscheinung der Strahlungskristallisation. Z. Krist. **64**, 502. 1926.
7. Schubnikoff, A., und G. Lämmlein: Beobachtungen über die Orthotropie des Kristallwachstums. Z. Krist. **65**, 297. 1927.
8. Mark, H.: Über die Methode und Ergebnisse der experimentellen Bestimmung von Wachstums- und Deformationsstrukturen. Z. Krist. **61**, 75. 1925.
9. Schenk, Fricke, Brinckmann: Untersuchungen über metallische Fasern. Z. physikal. Ch. **139**, 32. 1928.
10. Böhm, J.: Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Eisenhydroxydminerale. Z. Krist. **68**, 567. 1928.
11. Polanyi, M.: Das Röntgenfaserdiagramm I. Z. Physik **7**, 149. 1921.
12. Polanyi, M., u. K. Weißenberg: Das Röntgenfaserdiagramm II. Z. Physik **9**, 123. 1922.
13. — — Das Röntgenfaserdiagramm III. Z. Physik **10**, 44. 1922.
14. Schiebold, E.: Die Drehkristallmethode.
15. Frielinghaus: Diss. Greifswald 1926.
16. Zachariasen, W. H.: Norske Vid. Akad. Oslo 1928, Nr. 4.
17. Taylor, W. H., and W. W. Jackson: Pr. Roy. Soc. **119**, 132. 1928.
18. John, A. u. St.: Physic. Rev. **21**, 389. 1923.
19. Halla, F., u. E. Mehl: Z. Krist. **75**, 421. 1930.
20. Kulaszewski, Ch.: Abh. Sächs. Ges. **38**. 1921.
21. Jonescu Bujor: Z. Krist. **78**, 386. 1931.
22. Leonhardt, J.: Z. Krist. **59**, 216. 1924.
23. Warren, B. E., u. D. I. Modell: Z. Krist. **75**, 161. 1930.
24. Möller, H.: Der Kristallhabitus von Salol und seine Abhängigkeit von der Temperatur. Ctbl. Min. **5**, 131. 1925.
25. Onorato, E.: Z. Krist. **71**, 277. 1929.
26. Holzner, J.: Z. Krist. **65**, 161. 1927.

Greifswald, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, Dezember 1932.

Eingegangen den 18. Januar 1933.

Tetrossido di antimonio e antimoniati.

Struttura cristallina dell'antimoniato di antimonile (tetrossido di antimonio), suo isomorfismo con i piroantimoniati di piombo e di calcio ed esame röntgenografico delle ocre di antimonio (Cervantite, Stibiconite) e degli antimoniati idrati di calcio (Idroromeite) e di piombo (Bindheimite)[1].

di

G. Natta e **M. Baccaredda.**

(Con 5 figure.)

La struttura degli antimoniati di calcio minerali (romeite, atopite, ocre di antimonio calcifere) era già stata oggetto di un nostro precedente lavoro (1).

Abbiamo ora esteso le nostre ricerche agli antimoniati di piombo, di cui abbiamo trovato varietà minerali strettamente isomorfe con gli antimoniati di calcio.

Secondo le nostre ricerche il piroantimoniato di calcio ($Ca_2Sb_2O_7$) risulta pure isomorfo con l'antimoniato di antimonile (tetrossido di antimonio, Sb_2O_4). I due composti forniscono quasi identici fotogrammi delle polveri coi raggi X, appartengono allo stesso gruppo spaziale O_h^7 e posseggono praticamente eguali costanti reticolari.

Il tetrossido di antimonio era già stato esaminato da Dehlinger nel 1927. La struttura data da questo autore non permette però di spiegare il suo isomorfismo con l'antimoniato di calcio. Ne abbiamo perciò ripreso l'esame ed abbiamo trovato per il Sb_2O_4 una struttura reticolare, alquanto diversa da quella data da Dehlinger, che meglio si accorda coi dati sperimentali e che permette di ascrivere ad una unica classe isomorfa l'antimoniato di antimonile $(Sb_2O) \cdot Sb_2O_7$, i piroantimoniati di calcio e di piombo ($Ca_2Sb_2O_7$, $Pb_2Sb_2O_7$) ed i minerali più o meno idrati che ne derivano (atopite, romeite, bindheimite, stibiconite) e le ocre di antimonio calcifere (Idroromeite) e molto verosimilmente la monimolite.

---

1) Eine deutsche Zusammenfassung findet sich am Ende der Arbeit.

Minerali esaminati. — Ocre di antimonio, ocre di antimonio calcifere e antimoniati di calcio.

Già in una precedente nota abbiamo trattato dell'esame della Romeite di S. Marcel e dell'atopite di Minas Geraes (Brasile) (1). Sia dal nostro lavoro che da quello, quasi contemporaneo, di Zedlitz (2) i due minerali sono risultati identici. Noi avevamo calcolato la struttura della romeite secondo la formula ideale $Ca_2Sb_2O_7$, mentre Zedlitz attribuisce ad essa, tenuto conto della sensibile percentuale di sodio e di acqua nei minerali del Brasile, la formula ideale $(Ca, Na)_2Sb_2O_6(OH)$.

A parte ciò i risultati nostri e di Zedlitz, per quanto riguarda le costanti reticolari, il gruppo spaziale e la disposizione degli atomi nella cella elementare, concordano pienamente.

Avevamo inoltre iniziato l'esame, che ora riprendiamo, delle ocre di antimonio. Alcune di esse, in cui si erano trovate percentuali notevoli di ossido di calcio combinato, appaiono costituite da antimoniati di calcio idrati. Non ci risulta che prima di ora siano stati descritti minerali di tale costituzione, e tutte le ocre di antimonio le cui analisi sono riportate nella letteratura e che rispondono ai diversi nomi: Cervantite (Sb_2O_4), stibnite, stibiconite ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$), volgerite ($Sb_2O_5 \cdot 4\,H_2O$) ecc. risulterebbero tutte esenti di calcio.

Tra le numerose ocre da noi analizzate e provenienti da località diverse, tre sono risultate fortemente calcifere:

Un campione giallo chiaro di Villafranca-Galicia (Spagna) prodotto per alterazione della antimonite e spesso in pseudomorfosi con essa. Un campione di Higueras Cordoba, giallo grigio chiaro o giallo canarino, microcristallino, più compatto del precedente, frammisto a quarzo, di cui talvolta include dei cristallini minutissimi. Un minerale, fornitoci come i due precedenti dalla Ditta Krantz di Bonn, ed indicato come proveniente dalla Cina, risultò pure fortemente calcifero, ma essendo già stato citato nel nostro precedente lavoro non viene quì ulteriormente preso in considerazione perchè molto ricco in ossido ferrico (14,30%) e perchè poco omogeneo. I dati analitici, già riportati nel nostro lavoro citato, vengono espressi in tabella I detraendo il residuo insolubile ed esprimendo l'antimonio come Sb_2O_3 o come Sb_2O_5 a seconda della quantità di ossigeno data dall'analisi per riduzione. Nella stessa tabella vengono riportate le analisi di due altre ocre di antimonio, che sono quasi esenti di calcio, una proveniente da Szalonack (Ungheria) l'altra da Pruro (Bolivia).

Sia gli aspetti morfologici, sia la elevata percentuale di acqua ci

hanno indotti a considerare i minerali di Villafranca e di Higueras come esemplari di nuovi minerali, a cui attribuiamo il nome di Idroromeite.

Tabella I.
Analisi della Idroromeite, della Stibiconite e della Cervantite.

	Idroromeite di Villafranca (Galicia)	Teorico per $4CaO \cdot 2Sb_2O_5 \cdot CO_2 \cdot 8H_2O$	Idroromeite di Higueras (Cordoba)	Teorico per $CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$	Stibiconite di Szalonack (Ungheria)	Teorico per $Sb_2O_4 \cdot H_2O$	Cervantite di Pruro (Bolivia)
H_2O	13.48	13.60	12.27	12.85	5.75	5.53	2.57
Sb_2O_3	—	—	—	—	43.44	44.78	34.96
Sb_2O_5	62.90	61.08	70.01	74.67	46.42	49.69	58.66
Fe_2O_3	1.98	—	1.50	—	0.50	—	0.59
CaO	19.19	21.17	14.38	12.48	3.71	—	0.95
CO_2	3.33	4.15	tr.	—	—	—	—

Infatti i minerali differiscono dalla atopite e romeite per la percentuale di acqua che essi contengono e che si elimina totalmente solo a temperatura elevata, per gli aspetti morfologici, per le proprietà fisiche: minor durezza e minor densità; e per il modo di formazione.

	Idroromeite di Villafranca	Idroromeite di Higueras	Romeite (atopite) Minas Geraes	Romeite S. Marcel
densità	3.50	3.66	5.03	4.71
colore	bianco-giallo bruno-chiarissimo	giallo canarino	giallo-bruno scuro	rosso-giacinto giallo-onice
durezza	3.5	5	5.5—6	5.5
formula	$3CaO \cdot 2Sb_2O_5$ $8H_2O$	$CaO \cdot Sb_2O_5$ $3H_2O$	$2CaO \cdot Sb_2O_5$	$3CaO \cdot 2Sb_2O_5$

Le curve della fig. 1 danno le isobare di disidratazione in funzione della temperatura della Idroromeite, del pentossido di antimonio idrato artificiale, invecchiato per oltre sei anni, e della Stibiconite sotto una tensione del vapor d'acqua pari a 17 mm. di mercurio.

La presenza di anidride carbonica nella Idroromeite (antimoniato idrato di calcio) trova un riscontro nella presenza di anidride carbonica nella bindheimite (antimoniato idrato di piombo). Si tratta però nel caso della Idroromeite di quantità molto piccole corrispondenti a 0,4 molecole per molecola $2\,CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 4\,H_2O$. Si può però ritenere che la presenza di anidride carbonica sia dovuta ad impurezze meccaniche di carbonato di calcio, perchè il minerale trattato con acido acetico al

50% perde il 6,08% in peso, corrispondente appunto all'incirca al carbonato di calcio che si calcolerebbe dal CO_2 presente.

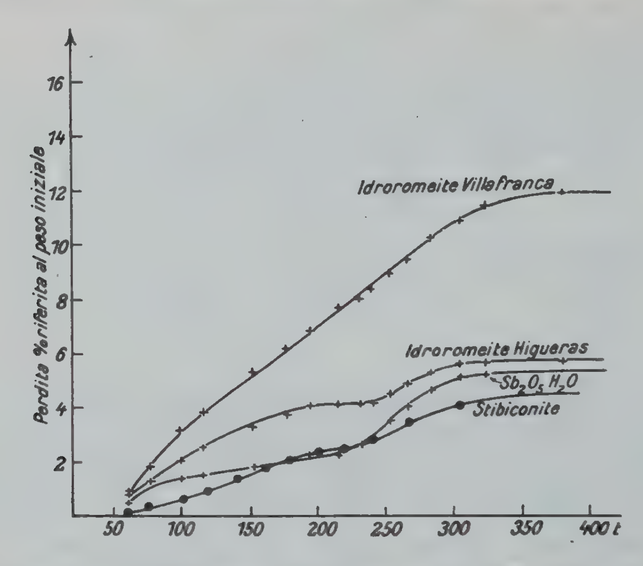


Fig. 1. Isobare di disidratazione della idroromeite, della stibiconite e del $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ artificiale, sotto la tensione di vapor d'acqua di 17 mm. di mercurio.

Se si astrae dalla presenza dell'anidride carbonica e dell'ossido ferrico e se si detrae dalla quantità di ossido di calcio presente nel minerale quanto può essere combinato con l'anidride carbonica la composizione che risulta si avvicinerebbe a quella del composto $3\,CaO \cdot 2\,Sb_2O_5 \cdot 8\,H_2O$:

	Idroromeite	$3\,CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 8\,H_2O$
H_2O	14.38	15.00
Sb_2O_5	67.91	67.47
CaO	17.71	17.53

Per calcinazione le ocre di antimonio perdono l'acqua e l'anidride carbonica, senza che i fotogrammi delle polveri varino sensibilmente.

E' interessante notare che negli antimoniati di calcio idrati (Idroromeite) ed in quelli di piombo (Bindheimiti) tutto l'antimonio si trova sotto forma pentavalente mentre nelle ocre da noi esaminate esenti da calcio e di piombo, parte dell'antimonio è trivalente e parte è pentavalente. L'ocra di Szalonack (Ungheria) da noi esaminata presenta una composizione vicinissima a quella che risulta per la formula $Sb_2O_4 \cdot H_2O$ e si deve quindi ritenere sia della stibiconite.

L'esame röntgenografico, come vedremo in seguito, più che l'analisi chimica, ha permesso di distinguere l'ocra di Pruro (Bolivia) dalla stibiconite. Infatti l'ocra di Pruro, oltre che essere più povera di acqua, presenta, a differenza di quella di Szalonack, una bassa simmetria e si deve ritenere che corrisponda alla Cervantite della Toscana, che era stata descritta come rombica.

Antimoniati di piombo.

Nella letteratura si trovano descritti diversi antimoniati di piombo minerali: la monimolite, 2 $PbO \cdot Sb_2O_5$, cubica, molto rara, e la bindheimite, indicata come amorfa, di costituzione non ben definita compresa tra 3 $PbO \cdot Sb_2O_5$ e $PbO \cdot Sb_2O_5$. Sono noti inoltre alcuni cloroantimoniati minerali, la nadorite e l'ocrolite, rombici, dei quali non ci occupiamo nel presente lavoro.

Non avendo potuto rintracciare campioni di monimolite (minerale molto raro) ci siamo limitati allo studio delle bindheimiti, minerali di costituzione variabilissima, che all'esame röntgenografico non sono risultati amorfi come appare nella letteratura, ma cristallini e ad alta simmetria.

Oltre ad una serie di bindheimiti avute in parte dal Prof. Lincio, che vivamente ringraziamo, ed in parte dalla Ditta Krantz di Bonn, abbiamo esaminato alcuni minerali (campione I e II) raccolti personalmente da uno di noi (G. Natta) in alcune miniere delle Valli Bergamasche.

Tabella II.

Analisi delle Bindheimiti di Camerata Cornello e di Gorno.

	Bindheimite di Camerata Cornello	Bindheimite di Oneta (Gorno)
H_2O	3.86%	3.00%
O riducibile	11.52	11.49
Sb	27.93	22.20
Pb	38.08	48.10
Cu	3.00	1.75
Fe	1.38	3.38
Al_2O_3	1.16	tr.
Mn	—	1.07
CaO	4.49	tr.
CO_2	3.83	5.36
residuo ins.	3.62	3.65
	98.87%	100.00%
Densità sper.	5.45	5.13
Densità dopo calcinazione a 700°	6.36	6.84

La bindheimite, indicata come campione I, proviene dalla miniera di calamina e fluorite di Camerata Cornello (Val Brembana) dove si trova in noduli talvolta di qualche centimetro di spessore, di aspetto ocraceo e di colore giallo più o meno intenso, talvolta leggermente verdognolo, nella fluorite, spesso in pseudomorfosi con la bournonite dalla quale proviene per alterazione.

Non ci risulta che la presenza di bournonite e di bindheimite sia stata prima di ora descritta nelle miniere bergamasche. Abbiamo saputo da comunicazione privata durante il corso del presente lavoro che i Proff. Artini e De Angeli avevano già precedentemente rilevato la presenza di bournonite nella miniera di Camerata Cornello, ma non ci risulta che ciò sia stato pubblicato.

La miniera di Camerata Cornello, poco nota, differisce notevolmente dalle altre miniere delle Valli bergamasche perchè è caratterizzata da un potente banco di fluorite che attraversa il calcare metallifero. Tale banco di fluorite abbastanza pura è spesso mineralizzato da solfuri e solfosali: galena, blenda, bournonite, pirite, greenockite, dalla cui alterazione provengono la calamina, la smithsonite, talvolta fortemente cuprifera, i noduli di bindheimite e le venette di auricalcite e di linarite più rare.

La bindheimite indicata come campione II, proviene invece dalle miniere della Vieille Montagne di Oneta (Gorno) nella Valle Seriana, dove non ci risulta sia stata mai, prima di ora, ritrovata. Sebbene il campione bianco giallognolo di cui è riportata l'analisi nella tabella II non sia molto ricco in rame, la maggior parte degli altri campioni ritrovati nella stessa località sono risultati più ricchi in rame di quelli della Val Brembana e presentano un colore più o meno verdognolo. Si trovano in noduli irregolari aventi dimensioni anche di parecchi centimetri, in alcune calamine cavernose delle miniere sopra Oneta incluse nello scuro calcare metallifero. Anche qui la bindheimite proviene dalla alterazione della bournonite, di cui però si sono potuti trovare solo pochi brutti esemplari, essendo per lo più quest'ultima quasi completamente alterata.

L'analisi dei minerali, che al microscopio apparivano sufficientemente omogenei, non birifrangenti ed in aggregati cristallini estremamente minuti, ha fornito i risultati espressi nella tabella II. Nel campione I l'ossigeno è stato determinato direttamente dall'acqua formata per riduzione con idrogeno in tubo di quarzo del minerale seccato a 500°. Nel campione II l'ossigeno è determinato per differenza. L'analisi è stata eseguita sempre sul minerale ridotto in corrente di idrogeno data l'insolubilità del minerale negli ordinari solventi.

Supponendo che i cationi bivalenti siano tra loro in miscela isomorfa, come si può dedurre dalla maggiore percentuale di calcio nel minerale più povero in piombo e come verrà in seguito dimostrato dalla variazione della costante reticolare con la composizione, risultano dai precedenti dati analitici i seguenti rapporti tra i vari componenti.

Campione I. $2.9\ (Pb, Ca, Cu, Mn, \ldots)\ O \cdot Sb_2O_5 \cdot 0.8\ CO_2 \cdot 2\ H_2O$

» II. $3.3\ (Pb, Ca, Cu, Mn, \ldots)\ O \cdot Sb_2O_5 \cdot 1.4\ CO_2 \cdot 1.8\ H_2O$.

Se si suppone momentaneamente che l'anidride carbonica sia combinata soltanto con un numero equivalente di ossidi bivalenti risulta rispettivamente:

$$2.1\ (Pb, \ldots) O \cdot Sb_2O_5\ 0.8\ (Pb, \ldots) CO_3\ 2\ H_2O$$
$$1.9\ (Pb, \ldots) O \cdot Sb_2O_5\ 1.4\ (Pb, \ldots) CO_3\ 1.8\ H_2O.$$

Dette formule si possono semplificare nella presente:

$$Pb_2Sb_2O_7 \cdot PbCO_3 \cdot 2\ H_2O$$

od in questa:

$$H_2PbSb_2O_7 \cdot (PbOH)_2CO_3.$$

Per trattamento con acido nitrico ad anche con acido acetico diluito l'anidride carbonica si sviluppa totalmente e si discioglie il rame presente ed una parte del piombo, corrispondente alla quantità che potrebbe essere combinata con l'anidride carbonica, supposto che tutto sia presente come carbonato neutro. Infatti con acido acetico al 50% si è disciolto il 24.20% di piombo sul 48.10% presente nella bindheimite di Gorno. La quantità calcolata dall'anidride carbonica risulterebbe 25.20%.

Si dovrebbe perciò ritenere, malgrado l'apparente omogeneità microscopica, che il minerale sia costituito da una miscela intima di piroantimoniato e di carbonato di piombo. Vedremo in seguito che questa ipotesi non contrasta con i dati dell'analisi röntgenografica.

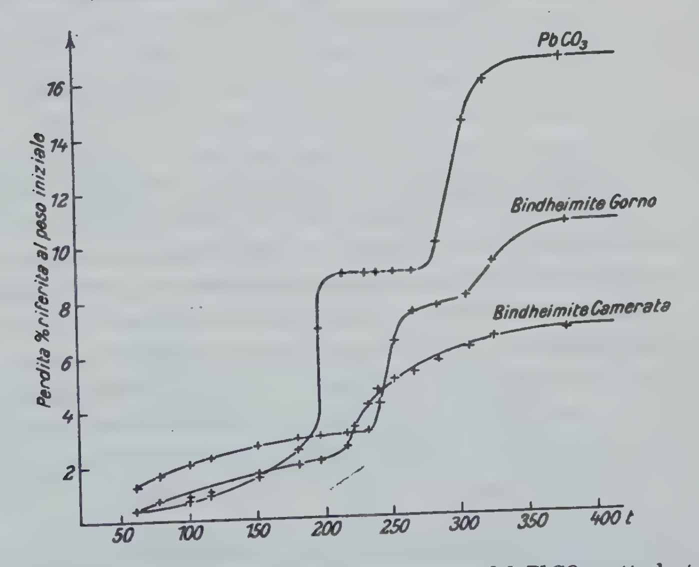


Fig. 2. Isobare di decomposizione della bindheimite e del $PbCO_3$, sotto la tensione di vapor d'acqua di 17 mm. di mercurio.

Anche le isobare di decomposizione rappresentate in fig. 2, dove è pure rappresentata la corrispondente curva del carbonato di piombo artificiale, presentano, a parte un piccolo ritardo nell'inizio della decomposizione, un andamento perfettamente analogo, sopratutto per la bindheimite di Gorno più ricca in anidride carbonica.

Sono state inoltre esaminate le seguenti bindheimiti: Campione III, Nuova Galles del Sud; IV, Endellion (Cornovaglia); V, Nertschinsk (Siberia); VI, Arabia District (Nevada, U.S.A.); VII, Serrada (Spagna); VIII, Isola Siphnos (Cicladi).

Tra le bindheimiti di queste località dalla letteratura risultano analizzate soltanto quelle di Nertschinsk, di Nevada e di Cornovaglia (3). Riportiamo le analisi di quelle indicate nella letteratura, che confrontiamo con quelle da noi analizzate, di Camerata Cornello e di Gorno, che esprimiamo quì come ossidi:

	Camerata Cornello	Gorno	Cornovaglia		Nertschinsk	Nevada
PbO	41.02	51.80	47.04	40.73	61.83	40.89
CuO	3.75	2.20	—	—	—	—
CaO	4.49	tr.	—	—	—	—
MnO	—	1.38	—	—	—	—
Sb_2O_5	34.85	27.59	42.22	47.36	31.71	51.94
Fe_2O_3	1.97	4.84	—	—	—	0.60
Al_2O_3	1.16	—	—	—	—	—
CO_2	3.83	5.36	—	—	—	—
SiO_2 e res. ins.	3.62	3.65	—	—	—	1.66
H_2O	3.86	3.00	11.20	11.91	6.46	4.58
	98.55	99.82	100.00	100.00	100.00	99.67

I minerali della Siberia, Nevada, e della Cornovaglia sarebbero, secondo la letteratura, prive di anidride carbonica, a differenza delle bindheimiti, da noi esaminate, delle Valli bergamasche.

La composizione di questi minerali varia notevolmente. Si può attribuire ad essi formule che stanno tra 2.8 $PbO \cdot Sb_2O_5$ quale il minerale della Siberia, a 1,1 $PbO \cdot Sb_2O_5$, quale quello della Nevada, ossia compreso tra l'ortoantimoniato ed il metaantimoniato di piombo o meglio, tenendo conto dell'acqua sempre presente, tra l'ortoantimoniato tribasico e quello monobasico.

Malgrado questa notevole differenza di composizione tutti questi minerali forniscono all'esame röntgenografico analoghi fotogrammi, di notevole chiarezza, dimostrando, come ora vedremo, che tutti sono

costituiti prevalentemente da cristalli aventi identica struttura reticolare, e che quindi, malgrado l'aspetto macroscopicamente e microscopicamente amorfo, corrispondono a varietà di uno stesso tipico minerale cristallino.

Struttura del tetrossido di antimonio.

La struttura della senarmontite (Sb_2O_3) era già stata studiata coi metodi röntgenografici da Bozorth nel 1924 (4), mentre gli altri ossidi di antimonio ed in particolare il tetrossido furono esaminati solo più tardi da Dehlinger (5). Questo autore giunse alla conclusione che gli ossidi Sb_2O_4, Sb_6O_{13}, Sb_2O_5 presentano strutture molto simili tra loro, posseggono tutti praticamente le stesse costanti reticolari e gli ultimi due differirebbero dal primo soltanto perchè ulteriori atomi di ossigeno occuperebbero nel reticolo posizioni libere.

Sorprendenti appaiono inoltre le analogie tra Sb_2O_3 ed Sb_2O_4 appartenenti entrambi allo stesso gruppo spaziale e la contrazione della cella elementare e quindi del volume molecolare che accompagna l'ossidazione del triossido a tetrossido. Considerando gli ossidi di antimonio come composti ionici si potrebbe attribuire questa contrazione di volume ad una notevole diminuzione del diametro dell'ione metallico nel passaggio in parte da trivalente a pentavalente.

La struttura proposta da Dehlinger per il Sb_2O_4 porta però ad ammettere l'equivalenza degli atomi di antimonio, che contrasta dal punto di vista chimico con le proprietà degli ossidi di antimonio. Non si conosce infatti un ione antimonio tetravalente e i due ossidi intermedi tra il triossido ed il pentossido devono ritenersi come degli ossidi salini. Il tetrossido Sb_2O_4 che possiamo scrivere $Sb_4O_8 = Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ equivale ad un composto molecolare tra una molecola di triossido ed una di pentossido, mentre l'ossido Sb_6O_{13}, la cui esistenza è pure considerata indiscussa in base alle curve di decomposizione, si deve ritenere un composto $Sb_2O_3 \cdot 2\,Sb_2O_5$ tra due molecole di Sb_2O_5 ed una di Sb_2O_3.

Come nella magnetite e nell'ossido salino di cobalto gli atomi di ferro bivalente e trivalente posseggono nel reticolo posizioni distinte, lo stesso dovrebbe verificarsi per il tetrossido di antimonio.

In seguito a tali considerazioni ed in base alla identità di costanti reticolari tra tetrossido di antimonio (10.24 Å) e piroantimoniato di calcio (atopite 10.26 Å), abbiamo ritenuto utile riprendere l'esame del tetrossido per vedere se era possibile trovare una struttura che meglio rispondesse ai suoi caratteri chimici ed alla sua analogia geometrica con il piroantimoniato di calcio.

Noi abbiamo esaminato coi raggi X col metodo delle polveri del Sb_2O_4 preparato per calcinazione a 800° dell'anidride antimonica «Kahl-

Tabella III.
Calcolo dei fotogrammi del Tetrossido d'Antimonio e della Stibiconite.

K	*hkl*	Tetrossido artificiale			Stibiconite			Intensità calcolata	
		d	*a*	Int. oss.	*d*	*a*	Int. oss.	Dehlinger	Natta-Baccaredda
α	111	5.610	9.72	md	5.303	9.24	d	n. c.	176
α	220	—	—	—	4.715	9.43	md	300	43
β	400	2.500	10.00	d	—	—	—	—	—
α	222	2.882	9.99	mf	2.884	10.00	f	3200	3480
α	400	2.510	10.04	d	—	—	—	2244	1325
α	204	2.251	10.07	d	2.252	10.08	m	0	0
α	224	—	—	—	2.063	10.12	m	40	0
α	511 333	—	—	—	1.939	10.07	md	264 800	840 246
β	440	1.808	10.16	dd	—	—	—	—	—
β	531	—	—	—	1.718	10.15	md	—	—
α	440	1.791	10.11	f	1.792	10.13	mf	6170	4140
α	531	1.722	10.18	md	1.718	10.15	m	240	438
β	444	—	—	—	1.463	10.13	md	—	—
α	226	1.533	10.17	ff	1.536	10.19	mf	8880	4450
α	444	1.467	10.15	md	1.472	10.20	mf	1730	1100
α	551 711	1.424	10.15	md	1.424	10.15	f	2880 1920	566 384
α	246	—	—	—	1.364	10.20	md	720	1025
α	553 731	1.329	10.21	m	1.327	10.20	md	1200 3610	438 688
α	800	1.276	10.21	m	—	—	—	1760	1550
α	802	—	—	—	1.225	10.18	d	0	0
α	266	1.171	10.22	f	1.174	10.22	md	8160	4140
α	408	1.144	10.23	mf	1.140	10.20	md	8500	2570
α	911 753	1.121	10.22	d	1.119	10.19	m	n. c.	431 681
α	664	1.087	10.20	dd	—	—	—	n. c.	410
α	931	1.072	10.22	dd	—	—	—	n. c.	383
α	448	1.046	10.25	mf	1.045	10.23	m	10300	4960
α	771 557	1.030	10.24	d	1.031	10.25	md	n. c.	722 64

baum». Il fotogramma ottenuto con anticatodo di ferro (vedi tabella III) si ordina nel sistema cubico e per la cella elementare si calcola un lato di 10.24 Å, valore concordante con quello di Dehlinger (10.22 Å). Nelle

tabelle in cui sono riportati i calcoli dei fotogrammi delle polveri non è stata introdotta la correzione per il diametro del preparato. Si è perciò ammessa come costante reticolare quella che risulta come limite dai valori medi sperimentali per angoli θ di riflessione tendenti a 180°. Come risulta dalla tabella, mancano tutte le linee ad indici misti e mancano pure o sono debolissime le riflessioni di secondo ordine delle faccie ad indici $(hk0)$ dove $h+k$ è dispari.

Si deve concludere da ciò, come ha giustamente supposto Dehlinger, che il composto Sb_2O_4 appartiene al gruppo spaziale O_h^7 (od O_4).

Ammettendo l'equivalenza di tutti gli atomi di antimonio si giungerebbe naturalmente alla ipotesi di struttura di Dehlinger. Se si osservano però i valori delle intensità delle singole riflessioni calcolati in base a questa ipotesi e si confrontano con quelle sperimentali si trovano degli accordi non troppo soddisfacenti.

Nella penultima colonna della tabella III, sono appunto calcolate le intensità moltiplicando i valori del fattore di struttura dati da Dehlinger per il numero dei piani cooperanti e dividendo per la radice quadrata della somma dei quadrati degli indici. Le anomalie principali sono: La piccola differenza tra le intensità calcolate per la (222) mf. e la (400) d.; la troppo piccola intensità calcolata della (531) m.; la maggior intensità, della (840) mf. rispetto alla (266) f.; la intensità troppo forte della (333) —(511) che è estremamente debole nei fotogrammi. ecc.

Noi abbiamo potuto ottenere migliori accordi tra intensità teoriche ed intensità calcolate facendo una diversa ipotesi di struttura.

Abbiamo ammesso per il composto Sb_2O_4 una struttura ionica ed abbiamo supposto che soltanto gli ioni antimonio pentavalente siano tra loro equivalenti ed analogamente lo siano tra loro gli ioni antimonio trivalenti. Analogamente a Dehlinger adottiamo per i tre primi atomi di ossigeno del Sb_2O_4 la stessa posizione ammessa da Bozorth e Dehlinger per la senarmontite, mentre per il quarto atomo di ossigeno abbiamo supposto la posizione 8 T_d.

Risulta così:

16 Sb^{III}	16 D_{3d} o 16 D_3:
	$\frac{1}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{7}{8}$, ecc.
16 Sb^{V}	16 D_{3d} o 16 D_3:
	$\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{1}{8}$, ecc.
48 O'	48 C_2 o 48 C_{2v}:
	$u\,0\,0$, $\frac{1}{4}+u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$, ecc.

8 O' 8 T o 8 T_d:
$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, ecc.

8 O'' 8 T o 8 T_d:
$\frac{1}{2} 0 0$, $0 \frac{1}{2} 0$, ecc.

Tali coordinate corrispondono a quelle della atopite ($Ca_2Sb_2O_7$) quando si sostituisce l'antimonio trivalente al calcio. Esistono in più 8 atomi di ossigeno che occupano le posizioni 8 T_d che risultano ancora libere nel reticolo. Per confermare questa ipotesi abbiamo calcolato le intensità con la formula solita:

$$I = \frac{n S^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

dove S è il fattore di struttura ed n è il numero di piani cooperanti. Si è supposto, a differenza di Dehlinger, che il Sb_2O_4 sia un composto ionico e si è tenuto perciò il potere dispersivo di Sb^{III} eguale a 48, quello di Sb^{V} eguale a 46 e quello dell'ione ossigeno bivalente eguale a 10.

L'accordo tra intensità calcolate ed intensità sperimentali è buono e migliore di quello che si osserva per la struttura data da Dehlinger, per valori di u di 0.23—0.24. Nell'ultima colonna della tabella III sono raccolte le intensità calcolate per $u = 0.23$.

Anche l'utilizzazione dello spazio reticolare risulta migliore. Ammessa la tangenza degli ioni metallici con gli atomi di ossigeno appare maggiore il diametro dell'ione Sb^{III} di quello dell'ione Sb^{V} (vedi figura 4), come era prevedibile. Questo fatto viene ad essere una ulteriore conferma alla nostra ipotesi.

Sulla struttura degli ossidi superiori di antimonio Sb_6O_{13} e Sb_2O_5 tratteremo in una prossima nota, essendo un argomento che esorbita dal presente lavoro.

Esame röntgenografico delle ocre di antimonio (Stibiconite, cervantite), e delle ocre di antimonio calcifere (Idroromeite).

I fotogrammi con il metodo delle polveri di ocre minerali hanno permesso di confermare che esistono due modificazioni minerali del composto Sb_2O_4.

Infatti la stibiconite di Szalonack (Ungheria), che abbiamo visto corrispondere alla formula $Sb_2O_4 \cdot H_2O$, ha fornito un fotogramma quasi identico a quello del tetrossido di antimonio artificiale pur contenendo una molecola di acqua combinata. I fotogrammi rimangono invariati se si elimina l'acqua per calcinazione. Si notano è vero alcune linee deboli o medie in più che nel Sb_2O_4 artificiale, come la presenza della

linea (220) md.; (224) media; (204) m.; (333)—(511) md.; (246) md.; (802) d., che non compaiono e sono debolissime nel Sb_2O_4; ma tutte le linee, anche queste ultime, si ordinano per la stessa ipotesi di struttura cubica per una cella di 10.24 Å come per il tetrossido artificiale. Si deve perciò ritenere che la introduzione della nuova molecola di acqua porti tutto al più solo ad una lieve variazione dei parametri od a una leggermente diversa disposizione degli atomi di ossigeno tali da giustificare qualche piccola variazione dei fattori di struttura.

I risultati dell'esame röntgenografico della stibiconite sono raccolti nella tabella III dove vengono paragonati con quelli del Sb_2O_4 artificiale.

Il lato della cella risulta $a = 10.24$ Å. La densità sperimentale risulta molto più piccola della densità calcolata per il prodotto idrato, ed aumenta per calcinazione. Ciò farebbe supporre che l'acqua non è combinata in modo tale da penetrare nell'interno del reticolo ma solo assorbita per capillarità come è confermato dalla isobara di disidratazione (fig. 1).

La stibiconite possiede perciò la stessa struttura reticolare del tetrossido di antimonio artificiale.

Al contrario della stibiconite, l'ocra di Pruro (Bolivia) presenta bassa simmetria. I fotogrammi ricchissimi di linee non si riescono ad ordinare sui diagrammi di Hull. Riteniamo perciò che detta ocra, essendo anche più povera di acqua, corrisponda al minerale Cervantite, al quale si avvicina maggiormente anche come composizione chimica. Già Bechi (6) aveva supposto che la Cervantite di Pereto (Toscana) fosse a bassa simmetria e probabilmente rombica. Non si hanno però altri lavori su questo minerale, la cui bassa simmetria verrebbe ora confermata dall'esame röntgenografico, che dimostrerebbe così il dimorfismo del tetrossido di antimonio.

Le ocre di antimonio calcifere (Idroromeite) hanno fornito tutte fotogrammi delle polveri che si ordinano nel sistema cubico per un lato della cella elementare compreso tra 10.25 e 10.26 Å, vicinissimo perciò a quello del tetrossido di antimonio e degli antimoniati di calcio anidri (romeite, atopite). Per calcinazione dei minerali i fotogrammi rimangono praticamente invariati.

Salvo qualche lieve differenza nell'intensità di alcune linee i fotogrammi col metodo delle polveri non differiscono da quelli del tetrossido di antimonio.

La omogeneità dei minerali, che risulta dall'esame microscopico e dal comportamento chimico, dimostra che l'ossido di calcio è chimicamente combinato con l'ossido di antimonio. Le proprietà fisiche e morfo-

logiche e tra l'altro il minor contenuto in ossido di calcio dell'ocra di Higueras dimostrano che le ocre calcifere differiscono dalla atopite (Romeite).

Le intensità delle linee nei fotogrammi della ocra di Higueras sono praticamente intermedie tra quelle del tetrossido di antimonio e quelle della atopite. Se ci limitiamo per ora allo studio della struttura dei

Tabella IV.
Calcolo dei fotogrammi della Idroromeite e dell'Atopite.

K	*hkl*	Idroromeite di Villafranca			Idroromeite di Higueras			Atopite			Intensità calcolata
		d	*a*	Int. oss.	*d*	*a*	Int. oss.	*d*	*a*	Int. oss.	
α	111	5,808	10.06	md	5.859	10.15	m	5.808	10.06	d	480
α	113	—	—	—	3.073	10.19	dd	—	—	—	275
α	222	—	—	—	2.933	10.17	md	2.943	10.19	md	2430
α	400	2.535	10.07	dd	—	—	—	2.535	10.07	d	512
α	204	2.248	10.05	d	2.265	10.13	d	2.252	10.07	d	0
α	224	2.078	10.17	d	—	—	—	2.087	10.22	d	40
β	440	—	—	—	1.794	10.14	d	1.808	10.22	md	—
α	115 333	1.958	10.18	md	—	—	—	—	—	—	240 570
α	440	1.794	10.15	mf	1.803	10.18	mf	1.803	10.18	mf	5500
α	531	1.717	10.15	md	1.725	10.20	md	1.725	10.20	md	815
β	226	—	—	—	—	—	—	1.535	10.18	d	—
β	444	1.469	10.17	md	—	—	—	—	—	—	—
α	226	1.538	10.20	f	1.538	10.20	mf	1.538	10.20	f	3800
α	444	1.479	10.24	m	1.479	10.24	md	1.474	10.20	mf	360
α	551 711	1.435	10.24	md	1.440	10.27	md	1.435	10.24	m	572 145
α	642	—	—	—	—	—	—	1.366	10.25	d	38
α	553 731	1.329	10.20	dd	1.336	10.25	m	1.331	10.21	mf	425 22
α	266	—	—	—	—	—	—	1.178	10.26	dd	—
α	800	—	—	—	—	—	—	1.281	10.25	d	1710
β	408	—	—	—	1.146	10.25	md	1.147	10.26	d	—
α	266	1.175	10.24	m	1.174	10.23	mf	1.177	10.26	f	2900
α	408	1.146	10.25	mf	1.146	10.25	m	1.148	10.26	m	835
α	911 753	—	—	—	—	—	—	1.127	10.26	m	443 216
α	664	—	—	—	1.093	10.25	d	1.093	10.25	md	15
α	931	—	—	—	—	—	—	1.076	10.25	m	40
α	448	1.047	10.25	m	1.047	10.25	m	1.047	10.25	ff	5280
α	771 557	—	—	—	—	—	—	1.030	10.25	md	29 240

minerali calcinati noi troviamo per la idroromeite di Galicia dopo eliminazione dell'acqua e dell'anidride carbonica, una composizione 2 $CaO \cdot Sb_2O_5$ che, a parte la assenza di metalli alcalini e di fluoro, concorda con quella della atopite.

Per l'ocra di Higueras risulta invece una composizione dopo calcinazione corrispondente circa alla formula $CaO \cdot Sb_2O_5$. Nella tabella IV sono raccolti i risultati dell'esame di fotogrammi delle due ocre e sono paragonati con quelli delle atopite. Le intensità sono calcolate per una cella contenente 8 molecole 2 CaO Sb_2O_5 e per la stessa ipotesi di struttura ammessa per la atopite. Si è tenuto il potere dispersivo dell'ione Sb^{V} eguale a 46, quello del $Ca^{\cdot\cdot}$ eguale a 18 e dell'ossigeno eguale a 10. A parte l'esistenza di qualche debole linea a cui dovrebbe invece corrispondere un fattore di struttura eguale a zero, l'accordo tra intensità osservate e calcolate è soddisfacente.

Si può giustificare la presenza di questi deboli linee, per cui tanto per la struttura del $Ca_2Sb_2O_7$ quanto per quella del Sb_2O_4 il fattore di struttura è eguale a zero, ammettendo che le altre ocre di antimonio calcifere siano, almeno allo stato calcinato delle soluzioni solide tra i composti isomorfi Sb_2O_4 e $Ca_2Sb_2O_7$.

Una ridistribuzione regolare secondo le ipotesi di Tammann dei diversi atomi isomorfi nelle soluzioni solide può giustificare la formazione di sovrastrutture che corrispondono alle stesse costanti reticolari ed in grosso modo allo stesso tipo di struttura reticolare, ma che possono dar luogo a riflessioni deboli soprannumerarie.

Analisi röntgenografica delle bindheimiti.

Tutte le bindheimiti studiate sono state esamiate coi raggi X col metodo delle polveri, con anticatodo di ferro. Hanno fornito tutte fotogrammi quasi identici, ordinabili tutti per una ipotesi di struttura cubica per un lato della cella elementare di 5.18—5.22 Å o di un suo multiplo.

Le bindheimiti di Camerata Cornello e quella della Nuova Galles del Sud presentano poche linee (3 la prima, 1 la seconda), per lo più deboli o debolissime, che si ordinano solo per una cella di lato doppio (10.37 e 10.44 Å rispettivamente). Tutte le altre linee sono praticamente identiche come posizione ed intensità a quelle delle altre bindheimiti.

I fotogrammi della bindheimite di Gorno e di Camerata Cornello forniscono dei fotogrammi poco nitidi, con un notevole annerimento diffuso. Esso è dovuto alla presenza di sostanze amorfe e verosimilmente

alla presenza di carbonato di piombo. Si hanno infatti fotogrammi più nitidi dopo trattamento con acido nitrico od acetico, che, come si detto precedentemente, non intaccano l'antimoniato di piombo, mentre disciolgono il carbonato.

Tabella V.

Calcolo dei fotogrammi della bindheimite di Camerata Cornello

K	hkl	Bindheimite di Camerata Cornello			Bindheimite di Cam. Corn. dopo calcinazione			Intensità Calcolata per le linee α
		d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	
α	111	5.913	10.23	md	5.860	10.15	d	138
α	113	—	—	—	—	—	—	400
β	222	2.943	10.20	md	2.943	10.20	d	(β)
α	222	2.943	10.20	f	2.943	10.20	f	9420
α	400	2.561	10.25	m	2.561	10.25	mf	3270
α	133	—	—	—	2.361	10.29	d	450
α	511	—	—	—	—	—	—	707
	333							85
β	440	1.827	10.33	dd	1.837	10.38	md	(β)
α	440	1.820	10.30	f	1.827	10.33	ff	13580
α	531	1.753	10.17	dd	—	—	—	211
β	226	1.561	10.35	dd	1.568	10.40	md	(β)
β	444	1.493	10.34	dd	1.498	10.38	dd	(β)
α	226	1.558	10.34	ff	1.561	10.35	ff	14740
α	444	1.490	10.32	mf	1.493	10.34	m	2770
α	551	—	—	—	—	—	—	24
	711							262
α	642	1,383	10,35	dd	1,383	10,35	dd	39
α	553	—	—	—	—	—	—	567
	731							344
α	800	—	—	—	—	—	—	3070
β	266	1.180	10.29	d	1.180	10.29	d	(β)
β	408	1.158	10.35	dd	1.155	10.33	d	(β)
α	208	1.256	10.35	dd	1.251	10.32	dd	0
α	266	1.187	10.35	f	1.194	10.40	f	11870
α	408	1.160	10.47	mf	1.165	10.41	f	6620
α	911	—	—	—	—	—	—	19
	753							444
α	428	1.133	10.37	dd	—	—	—	0
α	466	1.103	10.35	dd	1.106	10.38	dd	15
α	448	1.059	10.37	mf	1.063	10 41	mf	14570
α	771	—	—	—	—	—	—	363
	557							80
α	931	—	—	—	—	—	—	815

Per determinare le vere dimensioni della cella elementare, ossia se il lato della cella sia vicino a 5.20 Å piuttosto che a 10.40 Å, è bastato il calcolo teorico della densità in base al numero delle molecole contenute nella cella. Riguardo alla formula della molecola l'analisi ci da per la massima parte della bindheimiti composizioni vicine a: $Pb_2Sb_2O_7 + 2\,H_2O$ e, per i minerali calcinati alla formula: $Pb_2Sb_2O_7$.

Ora si ottengono valori attendibili della densità vicini a 9 soltanto per un numero eguale ad uno di molecole di composizione ideale $Pb_2Sb_2O_7$, per la cella di 5.21 Å, ed eguale ad 8 per la cella di 10.42 Å di lato. La prima ipotesi di una cella contenente una sola molecola è incompatibile con la formula ideale $Pb_2Sb_2O_7$ e con la simmetria cubica; dobbiamo perciò ammettere che la cella elementare abbia un lato vicino a 10.40 Å e contenga 8 molecole. Ciò è anche confermato dalle deboli linee trovate in alcune bindheimiti che si ordinano soltanto con questa ipotesi.

Nelle tabelle V e VI sono così calcolati rispettivamente i fotogrammi delle bindheimiti di Camerata Cornello, di Gorno, della Nuova Galles del Sud e della Cornovaglia.

Tabella VI.

Calcolo dei fotogrammi delle bindheimiti di Gorno, N. Galles del Sud e Cornovaglia.

K	hkl	Bindheimite di Gorno			Bindheimite della N. Galles del Sud			Bindheimite di Cornovaglia			Int. calc. per le linee α
		d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	
β	222	2.943	10.20	dd	2.935	10.18	d	2.943	10.20	d	(β)
α	222	2.955	10.26	f	2.943	10.20	mf	2.943	10.20	f	9420
β	400	2,534	10.14	d	—	—	—	—	—	—	(β)
α	400	2.572	10.29	m	2.582	10.32	dd	2.561	10.25	d	3270
β	440	—	—	—	1.819	10.29	dd	—	—	—	(β)
α	440	1.834	10.37	ff	1.834	10.37	f	1.827	10.33	ff	13580
β	226	1.569	10.41	dd	1.562	10.36	dd	—	—	—	(β)
β	444	—	—	—	1.499	10.40	dd	—	—	—	(β)
α	226	1.565	10.38	ff	1.565	10.38	ff	1.565	10.38	f	14740
α	444	1.496	10.37	d	1.501	10.40	mf	1.501	10.40	d	2770
α	604	—	—	—	1.443	10.41	d	—	—	—	0
α	{731	—	—	—	1.346	10.35	dd	—	—	—	{344
α	{553										{567
α	266	1.195	10.41	m	1.195	10.41	mf	1.198	10.44	d	11870
α	408	1.165	10.41	md	1.166	10.43	m	1.166	10.43	dd	6620
α	466	—	—	—	1.112	10.43	d	—	—	—	15
α	448	1.066	10.44	md	1.066	10.44	md	1.066	10.44	dd	14570

Nella fig. 3 è riportata la microfotometria della bindheimite di Camerata Cornello, eseguita su un campione lavato con acido acetico al 50% e calcinato a 750°.

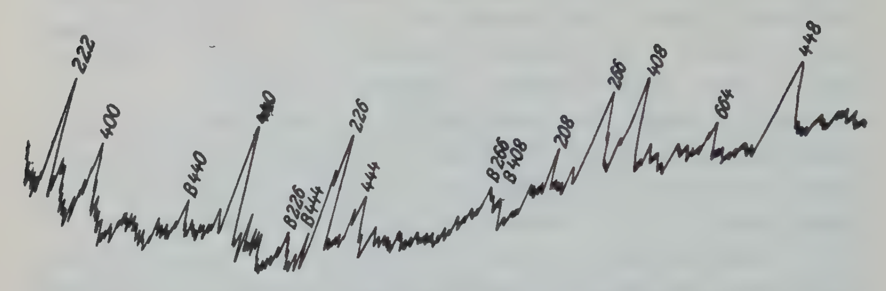


Fig. 3. Microfotometria della bindheimite di Camerata Cornello, lavata con acido acetico al 50% e calcinata a 750°.

Tutti i fotogrammi presentano le stesse linee forti. Solo alcune differenze di intensità si osservano per le linee più deboli, per le quali d'altronde l'apprezzamento delle intensità è meno facile.

Analoghi fotogrammi presentano pure le bindheimiti delle altre località esaminate il cui calcolo dei fotogrammi non viene riportato per brevità. Riportiamo soltanto nella seguente tabella i valori trovati per il lato delle celle elementari:

Bindheimite	di	Camerata Cornello	$a = 10.37$
»	»	» » calcinata	10.41
»	»	Gorno (Oneta)	10.42
»	»	N. Galles del Sud	10.43
»	»	Endellion (Cornovaglia)	10.42
»	»	Nertschinsk (Siberia)	10.43
»	»	Arabia District (Nevada-U.S.A.)	10.40
»	»	Serrada (Spagna)	10.40
»	»	Isola Siphnos (Cicladi)	10.40

Le densità sperimentali appaiono sempre del 30—35% più basse di quelle teoriche e soltanto per i prodotti calcinati si avvicinano maggiormente. Infatti per una cella cubica di 10.42 Å di lato contenente 8 molecole $Pb_2Sb_2O_7$ si calcola una densità di 9.04. Tutti i minerali esaminati presentano invece densità comprese tra 5 e 6, che si devono attribuire al notevole grado di suddivisione ed all'imperfetto accrescimento dei singoli cristalli. Un fenomeno analogo a questo si verifica ad esempio coi metalli ottenuti per precipitazione delle loro soluzioni colloidali, che röntgenograficamente appaiono cristallini con identico lato della cella dei metalli

compatti, ma presentano densità sperimentali notevolmente più basse. Densità pure molto più basse delle teoriche, sopratutto nei prodotti ottenuti a bassa temperatura sono state riscontrate in molti ossidi di metalli ad elevata valenza come ad esempio da Dehlinger (5) per gli stessi ossidi di antimonio. Si osserva però un notevole aumento di densità nella calcinazione, che è probabilmente accompagnata da un processo di ingrossamento dei granuli. Pur non osservandosi cambiamenti nei fotogrammi e soltanto in qualche caso lievissime variazioni della cella elementare, sempre però inferiori al 0.2—0.4%, le densità sperimentali aumentano nella calcinazione sino a valori compresi tra 6.5—7 avvicinandosi così maggiormente ai valori teorici.

Struttura reticolare del piroantimoniato di piombo.

Discussione del gruppo spaziale. I prodotti ottenuti per calcinazione a 700° della bindheimite hanno composizioni comprese come limiti estremi tra $Pb(SbO_3)_2$ e $Pb_3(SbO_4)_2$; ma che per lo più oscillano attorno a quelle del piroantimoniato di piombo $Pb_2Sb_2O_7$.

I fotogrammi dei prodotti calcinati, analoghi ma più nitidi di quelli dei minerali non calcinati, denotano che, pur mantenendo l'edificio reticolare la sua struttura, ha luogo durante il riscaldamento un processo di ricristallizzazione e di accrescimento dei granuli. L'acqua si elimina senza che lo scheletro reticolare venga alterato. La cella elementare del prodotto calcinato conterrebbe così 8 molecole $Pb_2Sb_2O_7$. La densità per un lato di 10.42 Å risulterebbe teoricamente 9.04. Per confermare questi risultati viene ora discussa la struttura secondo i probabili gruppi spaziali, ed eseguito per conferma il calcolo delle intensità.

L'esistenza delle linee (111) e (133) ad indici dispari esclude che il valore calcolato del lato della cella, 10.42 Å, sia doppio del valore reale. La simmetria cubica e la formula della molecola dell'antimoniato richiedono pure che la cella contenga almeno 8 molecole. La mancanza di riflessioni corrispondenti a faccie ad indici misti ed inoltre della (200), (204), (600), (604) ecc. ossia di tutte quelle corrispondenti a riflessioni di secondo ordine di faccie $(h\,k\,0)$ dove $(h+k)$ è un numero dispari fa ritenere che il piroantimoniato di piombo appartenga ad uno dei due gruppi spaziali O^4 od O_h^7, analogamente al piroantimoniato di calcio (atopite, romeite). Compare solo in un fotogramma la (208) debolissima, unica eccezione, alla quale non si può dare eccessiva importanza. La struttura degli antimoniati di calcio era già stata discussa da Zedlitz (2) e da noi in un precedente lavoro (1). La cella elementare dell'antimoniato di calcio è solo leggermente più piccola di quella dell'antimoniato di

piombo: 10.25 Å invece di 10.42 Å. Questa lieve differenza nel lato della cella, dovuta al minor diametro dell'ione calcio bivalente (1.05 Å) rispetto all'ione piombo bivalente (1.18 Å) (7) dimostra l'isomorfismo tra i due composti e conferma l'ipotesi che l'antimoniato di piombo appartenga al gruppo spaziale O_h^7.

Questo isomorfismo viene confermato ancora, come vedremo meglio in seguito, dall'esistenza in natura di antimoniati minerali che contengono il calcio ed il piombo in soluzione isomorfa e che posseggono celle elementari comprese tra quella della bindheimite e quella della romeite (come la bindheimite di Camerata Cornello esaminata da noi che possiede una cella di 10.37 Å).

La mancanza della massima parte delle faccie ad indici dispari di cui compaiono solo alcune debolissime, a differenza di quanto avviene per gli antimoniati di calcio, è dovuta alle interferenze degli atomi di piombo, più pesanti di quelli di calcio. Questi ultimi per la loro leggerezza poco influiscono invece sull'intensità delle singole riflessioni.

Il calcolo del fattore di struttura è stato fatto ammettendo che gli atomi di piombo, antimonio ed ossigeno appartengano agli stessi gruppi di ricoprimento degli atomi di calcio, antimonio ed ossigeno nell'antimoniato di calcio (atopite) e precisamente:

16 *Sb*:	16 D_3 o 16 D_{3d}:
	$\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{1}{8}$, ecc.
16 *Pb*:	16 D_3 o 16 D_{3d}:
	$\frac{1}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{7}{8}$, ecc.
48 *O*:	48 C_2 o 48 C_{2v}:
	$u\,0\,0$, $\frac{1}{4}+u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$ ecc.
8 *O*:	8 T o 8 T_d:
	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$ ecc.

Si è ammesso così che non tutti gli atomi di ossigeno siano tra loro strutturalmente equivalenti.

Il calcolo del fattore di struttura per un valore del parametro u di 0.23 fornisce per le intensità calcolate valori che concordano molto bene con quelli sperimentali, sopratutto per la bindheimite di Gorno che è esente di calcio. Viene così confermato che l'antimoniato di piombo appartiene al gruppo spaziale O_h^7 e che la disposizione degli atomi nella cella elementare corrisponde alle posizioni di ricoprimento su indicate. E' da notarsi che recentemente Machatschki (8) ha formulato l'ipotesi che anche la monimolite appartenga allo stesso gruppo spaziale.

Isomorfismo tra tetrossido di antimonio ed antimoniati di calcio e di piombo.

Le celle elementari del tetrossido di antimonio e degli antimoniati appartenenti al gruppo spaziale O_h^7 sono le seguenti:

Tetrossido di antimonio, Sb_2O_4	10.22 Å (Dehlinger)
» » » »	10.24 » (Natta e Baccaredda)
Pentossido di antimonio Sb_2O_5	10.22 » (Dehlinger)
Acido antimonico $Sb_2O_5 \cdot n\, H_2O$	10.24 » (Natta)
Piroantimoniato di calcio $Ca_2Sb_2O_7$ (atopite, romeite)	10.26 » (Zedlitz)
Piroantimoniato di calcio $Ca_2Sb_2O_7$ (atopite, romeite)	10.26 » (Natta e Baccaredda)
Ocre di antimonio calcifere (idroromeite) 2—3 $CaO \cdot 2\, Sb_2O_5 \cdot$ 6—8 H_2O	10.25 » (Natta e Baccaredda)
Schneebergite $(Ca, Na, Fe)_2Sb_2(O, OH)_7$	10.29 » (Zedlitz)
Piroantimoniato di piombo $Pb_2Sb_2O_7$	10.43 » (Natta e Baccaredda)
Bindheimiti $Pb_2Sb_2O_7 \cdot 2\, H_2O$	10.42—10.44 » (Natta e Baccaredda)
Bindheimite calcifera	10.37 » (Natta e Baccaredda)

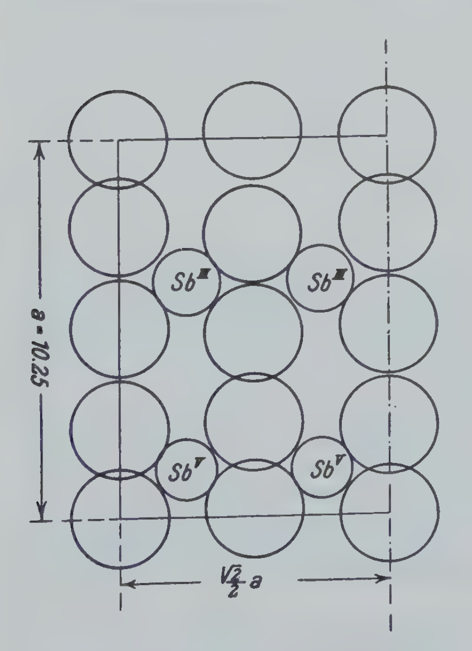


Fig. 4. Piano (110) nel $Sb_2^{III}Sb_2^{V}O_8$.

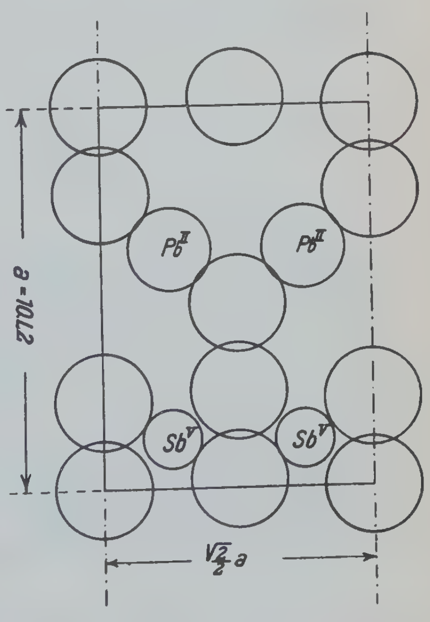


Fig. 5. Piano (110) nel $Pb_2^{II}Sb_2^{V}O_7$.

Nelle fig. 4 e 5 sono paragonate le sezioni delle celle elementari secondo la (110) del tetrossido di antimonio e del piroantimoniato di piombo o di calcio. Si sono adottati come raggi dell'ione ossigeno bivalente, antimonio trivalente e piombo bivalente, i rispettivi valori dati dalla letteratura (7) di 1.35; 0.90; 1.18 Å; per l'ione antimonio pentavalente risulta allora un raggio di 0,77 Å.

Si nota che gli atomi di antimonio pentavalente posseggono posizioni invariate nei due composti e così gli atomi di ossigeno comuni. Gli atomi di piombo e di calcio sostituiscono gli atomi di antimonio trivalente e la posizione occupata dall'ottavo atomo di ossigeno del tetrossido, che scriviamo quì Sb_4O_8, resta vacante nel reticolo del piroantimoniato.

Appare così possibile un ismorfismo tra molecole Sb_4O_8 e molecole $Ca_2Sb_2O_7$ e $Pb_2Sb_2O_7$.

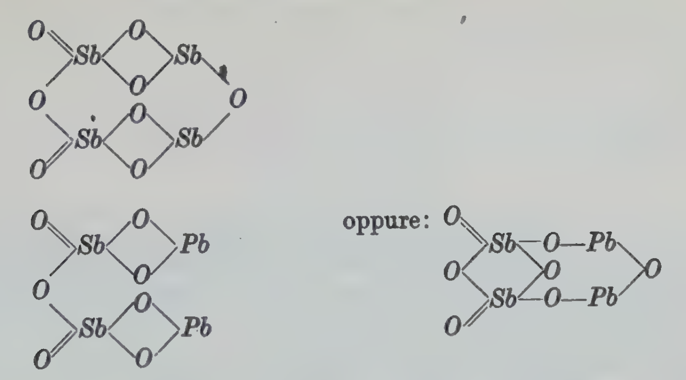
L'isomorfismo tra $Ca_2\,Sb_2O_7$ e $Pb_2\,Sb_2O_7$ è confermato dall'esistenza di bindheimiti calcifere (minerale di Camerata Cornello) aventi un lato della cella elementare di 10.37 Å, compreso quindi tra quello dei due antimoniati puri.

La contrazione del lato della cella elementare della bindheimite di Camerata Cornello è di 0.06 Å, equivale a 6/18 della differenza tra le costanti dei composti puri, e dovrebbe perciò corrispondere ad una sostituzione isomorfa di $\frac{1}{3}$ degli atomi di piombo con atomi di calcio.

Dai dati analitici il rapporto atomico Ca: $(Ca + Pb)$ risulta eguale a 0.30 e praticamente equivale quindi a quello teorico.

La vicinanza delle costanti reticolari del tetrossido di antimonio e dell'antimoniato di calcio lasciano prevedere un isomorfismo tra questi composti. Noi troviamo infatti delle ocre di antimonio in natura aventi percentuali di ossido di calcio variabilissime. Si nota inoltre che nelle ocre di antimonio come quella di Szalonack (Ungheria) e di Pruro (Bolivia), esenti totalmente o quasi da calcio l'antimonio è sotto forma tetravalente (oppure metà trivalente e metà pentavalente). Si può considerare così le ocre di antimonio non calcifere come degli antimoniati idrati di antimonio, a differenza dalle altre che sono costituite da antimoniati di calcio idrati. L'isomorfismo di tali ocre e rispettivamente tra i loro prodotti di disidratazione, ossia tra il tetrossido di antimonio ed i piroantimoniati di calcio e piombo, si può spiegare con le seguenti formule di costituzione:

a) Per i prodotti anidri:



b) Per i prodotti idrati si possono proporre formule di costitutione ancora più semplici dalle quali si presenta la possibilità dell'isomorfismo tra l'ione bivalente (*SbOH*) e gli ioni *Pb*, *Mn*, ecc.

$$\begin{matrix} O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!Sb\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!Sb{-}OH \qquad \begin{matrix} O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!Sb\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!(Pb, Ca).$$

Le ocre di antimonio non calcifere, quelle calcifere, le bindheimiti si possono così ricondurre ad unica formula di costituzione:

$$(Ca, Pb, SbOH, \ldots)_2\, Sb_2O_7 \cdot n\, H_2O.$$

Mentre i loro prodotti di disidratazione si possono ricondurre alla formula generale.

$$(Pb_2, Ca_2, Sb_2O \ldots)\, Sb_2O_7.$$

La notevole quantità di acqua contenuta in certe ocre di antimonio ed in certe bindheimiti non corrisponde ad idrati a composizione chimica definita e si deve perciò ritenere fissata, almeno per la massima parte, per un semplice fenomeno di assorbimento fisico.

Bibliografia.

1) G. Natta e M. Baccaredda, Antimoniati minerali di Calcio (Atopite, Romeite, Ocre d'Antimonio calcifere). Rend. R. Acc. Naz. Lincei 15, 389. 1932.

2) O. Zedlitz, Z. Krist. 81, 157. 1932.

3) C. Doelter, Handb. d. Mineralchem. 3, 1, 780 (Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1918).

4) R. M. Bozorth, J. Am. chem. Soc. 45, 1621. 1923.

5) U. Dehlinger, Z. Krist. 66, 108. 1928.

6) E. Bechi, Am. J. Sci. 14, 61. 1852.
7) R. G. W. Wyckoff, The structure of Crystals. p. 192 (Chem. Catalog Company, New York 1931).
8) F. Machatschki, Chemie d. Erde 7, 56. 1932.

Milano, Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico, gennaio 1933—XI.

Zusammenfassung.

Die Röntgenanalyse mit der Pulvermethode beweist, daß Bleipyroantimoniat, Calciumpyroantimoniat und die entsprechenden Mineralien (Romeit und Bindheimit) und Antimontetroxyd (Stibiconit) der gleichen Kristallklasse (Raumgruppe O_h^7) angehören.

Das synthetische Bleipyroantimoniat (erhalten durch Ausfällen der neutralen Kaliumpyroantimoniatlösung mit Bleiacetat) und die Bindheimite haben genau die gleiche Struktur, die Zedlitz und wir selbst früher für Romeit angegeben haben; sie besitzen einen etwas größeren Elementarwürfel ($a = 10.43$ Å anstatt 10.26 Å).

Für das Antimontetroxyd wird eine Struktur gefunden, die etwas verschieden ist von derjenigen, die Dehlinger angegeben hat. Die Antimonatome sind nämlich in Sb_2O_4 nicht gleichwertig, wie Dehlinger vorausgesetzt hat, sondern sind, wie auch chemische Gründe bestätigen, teils dreiwertig und teils fünfwertig. Man kann Antimontetroxyd als ein Antimonantimoniat betrachten ($Sb^{III}\,Sb^{V}\,O_4$). Auch im Gitter besetzen die dreiwertigen Antimonionen andere Stellen als die fünfwertigen, und zwar nehmen erstere die gleichen Stellen ein wie die Calcium- und Bleiionen im Calcium- und Bleipyroantimoniatgitter.

Die Gitterkonstante des Antimontetroxyds ist fast die gleiche wie beim Romeit (10.22 statt 10.26 Å), nur ist die Zahl der Gruppen Sb_2O_4 im Antimontetroxydgitter 16 anstatt 8 wie beim Romeit. Man kann trotzdem den Isomorphismus zwischen Antimontetroxyd und Calciumpyroantimoniat erklären, wenn man für Antimontetroxyd die Moleküle verdoppelt und $Sb_2^{III}Sb_2^{V}O_8$ mit $Ca_2Sb_2O_7$ vergleicht. Im Romeitgitter ist dann gegenüber dem Antimontetroxyd nur die Stelle eines Sauerstoffiones unbesetzt; die Atomlagen sind die folgenden:

$$16\ \underline{(Sb^{III}, Ca^{II}, Pb^{II}, \ldots)}:\ 16\,D_3 \text{ oder } 16\,D_{3d}:$$

$$\tfrac{1}{8}\tfrac{3}{8}\tfrac{7}{8},\ \tfrac{5}{8}\tfrac{7}{8}\tfrac{7}{8},\ \ldots$$

$$16\ \underline{Sb^{V}}:\ 16\,D_3 \text{ oder } 16\,D_{3d}:$$

$$\tfrac{1}{8}\tfrac{1}{8}\tfrac{1}{8},\ \tfrac{5}{8}\tfrac{5}{8}\tfrac{1}{8},\ \ldots$$

$48\,\underline{O'}$: $48\,C_2$ oder $48\,C_{2v}$:
$u\,0\,0,\ \frac{1}{4}+u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \ldots$

$8\,\underline{O'}$: $8\,T$ oder $8\,Td$:
$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2},\ \ldots$

$8\,\underline{O'}$: (nur in Antimontetroxyd): $8\,T$ oder $8\,Td$:
$\frac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,0,\ \ldots$

Ferner wurde eine Reihe damit verwandter Mineralien untersucht. Die Antimonocker lassen sich in drei Gruppen einteilen: Einige ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$, Stibiconit) besitzen das Gitter des Antimontetroxyds. Ihr Wassergehalt ist ohne Einfluß auf die Struktur und kann durch Erhitzen entfernt werden, ohne daß die Pulveraufnahmen sich ändern. Zu dieser Gruppe gehört der Antimonocker von Szalonack (Ungarn).

Eine andere Gruppe umfaßt die Antimonocker, welche Calciumoxyd chemisch gebunden enthalten und einen hohen Wassergehalt besitzen. Diesen Antimonockern entspricht die Formel $CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 3\,H_2O$ (Mineral von Higueras-Cordoba) oder $3\,CaO \cdot 2\,Sb_2O_5 \cdot 8\,H_2O$ (Mineral von Villafranca-Galicia). Ihre physikalischen Eigenschaften sind verschieden von denen des Romeits, das selber fast kein Wasser enthält, aber die Pulveraufnahmen, nach und vor Entwässerung, ergeben dieselbe Struktur wie beim Romeit. Wir haben diesen Mineralien den Namen Hydroromeit gegeben.

Von den natürlich vorkommenden Bleiantimoniaten konnten wir keinen Monimolit, sondern nur die wasserhaltigen Bleiantimoniate (Bindheimit) untersuchen. Viele Bindheimite enthalten CO_2 ($Pb_2Sb_2O_7 \cdot PbCO_3 \cdot 2\,H_2O$, Mineralien von Gorno-Val Seriana und von Camerata Cornello-Val Brembana), aber der Gehalt an Bleikarbonat wird nur physikalischen Verunreinigungen zugeschrieben und kann mit sauren Lösungsmitteln entfernt werden, ohne daß die Pulveraufnahmen sich ändern. Auch die Bindheimite, welche kein CO_2 enthalten (z. B. Mineral von Nertschinsk-Sibirien) geben die gleichen Aufnahmen, aus denen sich eine Gitterkonstante von 10,42—10,44 Å errechnen läßt.

Der Isomorphismus zwischen Hydroromeit und Bindheimit wird an natürlich vorkommenden Mischkristallen im Mineral von Camerata Cornello (Val Brembana) nachgewiesen, welches einen Gehalt von 4,5% Calciumoxyd aufweist und eine Gitterkonstante von 10,37 Å besitzt.

Auch der Isomorphismus zwischen Antimontetroxyd und Hydroromeit wird an natürlich vorkommenden Mischkristallen des Stibiconit von Szalonack, welche 3,71% von Calciumoxy denthalten, nachgewiesen.

Die Gitterkonstanten der von uns untersuchten synthetischen oder natürlich vorkommenden Antimoniaten sind:

Antimonantimoniat (Antimontetroxyd Sb_2O_4)	a = 10.24 Å
Calciumpyroantimoniat ($Ca_2Sb_2O_7$)	10.25 »
Bleipyroantimoniat ($Pb_2Sb_2O_7$)	10.44 »
Romeit und Atopit	10.25 »
Stibiconit von Szalonack ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$)	10.24 »
Hydroromeit von Galicia ($Ca_2Sb_2O_7 \cdot 4\,H_2O$)	10.25 »
Hydroromeit von Higueras ($CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 3\,H_2O$)	10.25 »
Bindheimit (von Nevada, von Serrada und von Siphnos)	10.40 »
Bindheimit (von N. Galles Sud und von Nertschinsk)	10.43 »
Bindheimit (von Endellion-Cornwall)	10.42 »
Bindheimit (von Gorno $Pb_2Sb_2O_7 \cdot 8\,H_2O$)	10.42 »
Bindheimit (von Camerata Cornello $(Pb,Ca)_2Sb_2O_7 \cdot 8\,H_2O$)	10.37 »

Ricevuto il 19 gennaio, 1932.

Eingegangen, den 19. Januar 1932.

The Crystalline Form of some Cobaltammines of the Dinitro Series.

By

Wallace M. McNabb and **Harry A. Alsentzer, Jr.**
Chemistry Department. University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.

(With 6 figures.)

A review of the literature revealed that the crystalline forms of a number of the cobaltammines of the dinitro series have not been reported. In some cases only the fact that a crystalline form had been obtained from the mother liquor is mentioned, and in other cases yellow crystals are vaguely described.

A number of salts of this series were prepared in this laboratory, a few of which could be recrystallized and thus obtained in sufficient size and uniformity as to insure accurate measurement on a Goldschmidt two-circle goniometer. A careful examination of each batch of crystals, after recrystallization in water in a thermostat cooling overnight to room temperature, indicated the presence or absence of mixed crystals (crystals of two or more salts). Only one salt when recrystallized showed mixed crystals and these were easily separated by means of the microscope. The percentage of cobalt was determined after each recrystallization, thus verifying the fact that the crystals were of the salt expected. The results are given in table I. Cobalt was determined by a method modified from Malaprade's[1]) in which the cobalt was oxidized to $Co(OH)_3$ with $NaOH$ and H_2O_2, filtered and washed free of interfering ions with hot water. The hydroxide was converted to $CoSO_4$ by means of H_2SO_4 in the presence of KJ, and the liberated iodine titrated with a standard solution of $Na_2S_2O_3$. The salts measured are discussed in regards to their preparation and crystallographic data. All drawings show the actual observed habits of the crystals, and were made according to the

1) Malaprade, Bl. Soc. chim. France 47, 405. 1930. Also: McNabb, Z. anal. Ch. 92, 1 u. 2. 1933.

method of McNabb and McNabb[1]) using the camera lucida in conjunction with the gnomonic projection.

Table I.

Salt	Recrystallized from	% Cobalt	
		Obtained	Calculated
$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]J$ 1.6	water	17.00	17.04
$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_2 CrO_4$ 1.6	water	21.31	21.28
$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_2 CrO_4$ 1.2	water	21.28	21.28
$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_2 CrO_4$ 1.2	ammonium carbonate	21.06	21.28
$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_2 Cr_2O_7$ 1.2	water	18.31	18.03

The 1.6 dinitro tetrammine cobalti iodide was prepared by the method of Ephraim and Mouman[2]). To a saturated solution of the chloride of the series, one and one-third the calculated amount of KI is added. Ephraim and Mouman described the crystals only superficially and reported no measurements. In the present study the salt, recrystallized from water at 35° C., yielded amber colored crystals, the usual size being 0.5 mm. in diameter. The crystals belong to the hexagonal system, but no forms are present to establish the class. A pyramid regularly occurs and is taken as the unit form of the second order $(11\bar{2}1, G_1)$. Also, a prism of the same order $(11\bar{2}0, G_1)$ is developed. An occasional basal pinacoid (0001) on one or both ends of a given crystal is developed. All crystallographic data are given in table II. Fig. 1 shows an actual crystal magnified 80 diameters.

1) McNabb and McNabb, Am. Min. 18, 14—19. 1933.
2) Ephraim and Mouman, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 391. 1921.

Table II.

1.6 Dinitro tetrammine cobalti iodide (Fig. 1).

Averages obtained from measurement of 11 crystals.

Face No.	Form	Goldschmidt symbols		Bravais		Angles			
						observed		calculated	
		G_1	G_2	G_1	G_2	φ	ϱ	φ	ϱ
1	e'	00	00	0001	0001	—	0°00′	—	0°00′
2, 3, 4, 5, 6, 7	f	11	10	$11\bar{2}1$	$10\bar{1}1$	30°19′	53 27 ± 60′	30°00′	53 30
8, 9, 10, 11, 12, 13	g	∞	∞	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}0$	30 29	90 00 ± 60	30 00	90 00

$p_0 = 0.78020\ (G_1)$ $a : c = 1 : 0.6757$

The 1.2 dinitro tetrammine cobalti dichromate was prepared by the method of Jörgensen[1]). Saturated $K_2Cr_2O_7$ solution is added to a solution of the nitrate of the series. The crystals are only vaguely de-

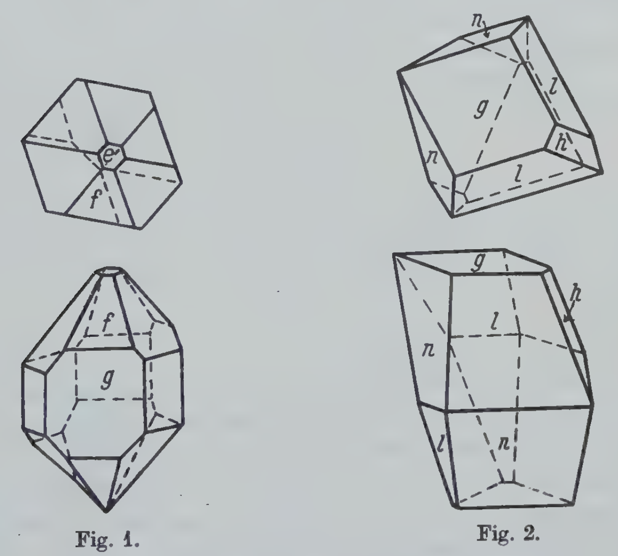


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. 1.6 Dinitro tetrammine cobalti iodide.
Fig. 2. 1.2 Dinitro tetrammine cobalti dichromate.

scribed by Jörgensen, and no crystallographic measurements were made but the crystals were considered as probably monoclinic. When recrystallized at 45° C., in the present study, a mixture of the chromate

1) Jörgensen, Z. anorg. Ch. 5, 391. 1894.

and dichromate was obtained. The dichromate crystals were considerably the larger, ranging from about 0.2 mm. to over 1 mm. in diameter, the usual size being about 0.7 mm. They were reddish yellow in color. The dichromate belongs to the monoclinic system. The $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{1}11$, 100, $\bar{1}00$, $\pm$ 110, 001 and 00$\bar{1}$ faces were developed. Striations commonly occurred on the pinacoids. Table III gives all crystallographic data, and fig. 2 shows an actual crystal magnified 80 diameters. The chromate crystals found mixed with the dichromate had the same pyramid with a ϱ angle value of 61°15′ as had those developed when the 1.2 chromate was recrystallized from ammonium carbonate.

Table III.

1.2 Dinitro tetrammine cobalti dichromate (Fig. 2).

Averages obtained from measurement of 4 crystals.

Face No.	Form	Gold-schmidt symbols	Miller indices	Angles			
				observed		calculated	
				φ	ϱ	φ	ϱ
1, 10	*g*	∞	001, 00$\bar{1}$	90°07′	25°01′	90°00′	25°07′
2, 3	*h*	∞	100, $\bar{1}$00	90 02	90 01	90 00	90 00
4, 5, 6, 7	*l*	∞	$\pm$ 110	42 21	90 01	42 33	90 00
8, 9, 11, 12	*n*	$\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}$1	$\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{1}11$	33 59	66 38	34 00	66 38

$p_0 = 1.5960$ (for *p*-) $a:b:c = 1.2023:1:1.7388$ $\beta = 115°01$
$q_0 = 1.6388$

The 1.6 dinitro tetrammine cobalti chromate was prepared by the method of Gibbs[1]) in which the K_2CrO_4 solution is added to a solution of the nitrate of the series. Recrystallization at 45° C. yielded yellow crystals, about 0.2 to 0.8 mm. in diameter. The chromate belongs to the tetragonal system, and to one of the hemihedral classes. Some crystals show only a + pyramid while others show both + and — pyramids. The basal pinacoid (001) often occurred at one or both ends of the axis. Crystals were also found with only the 111 faces, bipyramidally developed. All crystallographic data are given in table IV. Fig. 3 shows an actual crystal of the bipyramidal habit, magnified 160 diameters. Fig. 4 is a crystal of hemimorphic habit magnified 80 diameters.

1) Gibbs, Pr. Am. Acad. 10, 8. 1875.

Table IV.

1.6 Dinitro tetrammine cobalti chromate (Figs. 3 and 4).

Averages obtained from measurement of 10 crystals.

Face No.	Form	Gold-schmidt symbols	Miller indices	Angles			
				observed		calculated	
				φ	ϱ	φ	ϱ
1	*c*	0	001, 00$\bar{1}$	—	0°00′	—	0°00′
2, 3, 4, 5	*d*	∞	± 110	45°01′	89 52	45°00′	90 00
6, 7, 8, 9	*e*	± 11	± 111	45 02	64 33	45 00	64 37

$p_0 = 1.4901$ $a : c = 1 : 1.4901$

The 1.2 dinitro tetrammine cobalti chromate was prepared according to the method of Jörgensen[1]) by addition of K_2CrO_4 to a cold almost saturated solution of the nitrate of the series. Recrystallization from water at 45° C. produced amber colored crystals around 0.5 mm. in diameter belonging to the tetragonal system. Crystals of both bipyramidal and hemimorphic habit appeared, but the former were rare. The crystallographic data are given in table V. Fig. 5 shows an actual hemimorphic crystal magnified 80 diameters.

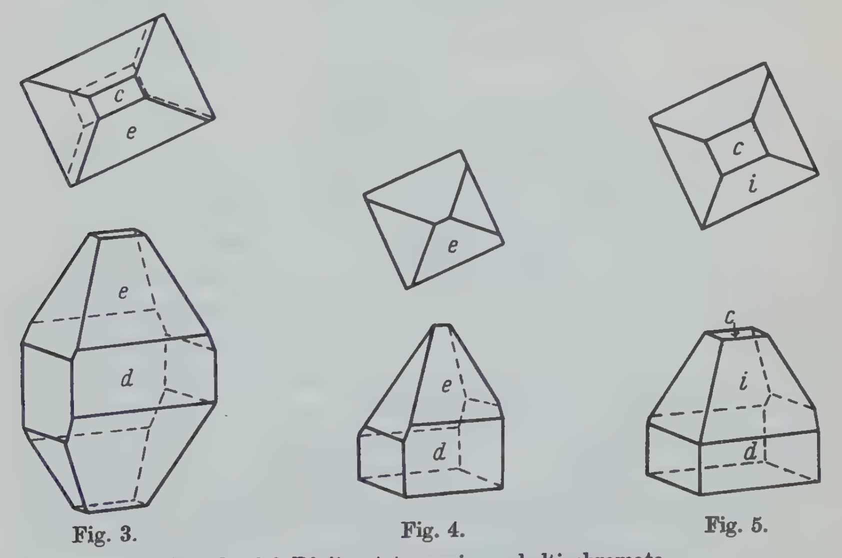


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 3. 1.6 Dinitro tetrammine cobalti chromate.

Fig. 4. 1.6 Dinitro tetrammine cobalti chromate, hemimorphic habit.

Fig. 5. 1.2 Dinitro tetrammine cobalti chromate, recrystallized from water.

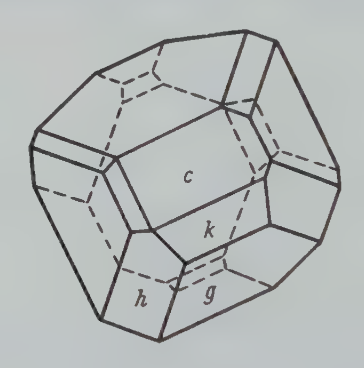
1) Jörgensen, Z. anorg. Ch. 5, 391. 1894.

Table V.
1.2 Dinitro tetrammine cobalti chromate (Fig. 5).
Recrystallized from water.
Averages obtained from measurement of 10 crystals.

Face No.	Form	Gold-schmidt symbols	Miller indices	Angles observed φ	Angles observed ϱ	Angles calculated φ	Angles calculated ϱ
1	c	0	001	—	0°00′	—	0°00′
2, 3, 4, 5	d	∞	± 110	45°01′	89 56	45°00′	90 00
6, 7, 8, 9	i	± 11	± 111	44 57	64 50	45 00	64 49

$p_0 = 1.5034$ $a : c = 1 : 1.5034$

The 1.2 dinitro tetrammine cobalti chromate was recrystallized from a 5% solution of ammonium carbonate at 45° C. Reddish yellow crystals around 0.5 mm. in diameter were obtained. These were clearly tetragonal, but exhibited a curious tendency to lack occasional faces of certain forms. This omission of faces did not show any regularity which



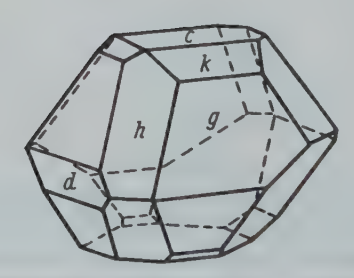


Fig. 6. 1.2 Dinitro tetrammine cobalti chromate, recrystallized from ammonium carbonate. Holohedral habit.

would indicate a definite hemihedral class, so the substance is inferred to be holohedral. The pyramid selected as the unit face was prominently developed and always present. The basal pinacoids were usually present. The second order pyramids, 101 and 011, and the first order pyramid 113 and prism 110 were frequently developed. All crystallographic data are given in table VI. Fig. 6 shows an actual crystal magnified 160 diameters.

Table VI.

1.2 Dinitro tetrammine cobalti chromate (Fig. 6).
Recrystallized from ammonium carbonate.

Averages obtained from measurement of 10 crystals.

Face No.	Form	Gold-schmidt symbols	Miller indices	Angles observed φ	Angles observed ϱ	Angles calculated φ	Angles calculated ϱ
1	*c*	0	001	—	0°00′	—	0°00′
2, 3, 4, 5	*d*	∞	110	45°00′	89 57	45°00′	90 00
6, 7, 8, 9	*g*	1	111	45 00	61 15	45 00	61 23
10, 12	*h*	10	101	0 06	52 25	0 00	52 20
11, 13	*h*	01	011	90 00	52 25	90 00	52 20
14, 15, 16, 17	*k*	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	113	44 58	31 20	45 00	31 25

$p_0 = 1.2957$ $a : c = 1 : 1.2957$

Discussion. Study of the crystalline form of these cobaltammines of the dinitro series, namely, 1.6 dinitro tetrammine cobalti iodide, 1.2 dinitro tetrammine cobalti dichromate, 1.2 and 1.6 dinitro tetrammine cobalti chromate, shows that the iodide is hexagonal, the dichromate is monoclinic, and the chromates are tetragonal. Thus the anion influences the crystalline form to the extent of determining the crystalline system. The crystalline form is also affected by the ions present in the solvent. Recrystallization of the 1.2 chromate from ammonium carbonate solution produced holohedral crystals with two sets of pyramids of the first order (111 and 113), and one set of the second order (101 and 011), also basal pinacoids. First order prisms (110) were irregularly developed, one or more faces occurring on a given crystal, and then seldom so prominently developed as on the 1.2 and 1.6 chromate crystals obtained by recrystallization from water.

Dimorphism is displayed by the 1.2 chromate. Both forms belong to the tetragonal system, but have different axial ratios. An example of the same type of polymorphism is shown by TiO_2 in which two of its three forms, anatase and rutile, are tetragonal but have different axial

ratios. The 1.6 chromate is also tetragonal, but has an axial ratio different from either of the 1.2 chromates.

The authors wish to thank Josephine W. McNabb for assistance in the crystallographic work, and also appreciation is due to Dr. Edgar T. Wherry for criticism and valuable suggestions.

Summary. Crystallographic data are presented for some cobaltammines of the dinitro series, namely, 1.6 dinitro tetrammine cobalti iodide, 1.2 dinitro tetrammine cobalti dichromate, and 1.2 and 1.6 dinitro tetrammine cobalti chromate.

Explanation of figures.

All drawings were made by the method of McNabb and McNabb, in which the orthogonal plan is drawn using a camera lucida, and checked with the gnomonic projection. A Spencer camera lucida and spectroscopic microscope were used, with 20x oculars and 2.3 objective for the 80 diameter magnification, and 20x oculars and 4.8 objective for the 160 diameter magnification.

Crystals in figures 1, 2, 4 and 5 were magnified 80 diameters, in figures 3 and 6, 160 diameters. All drawings were then reduced one-half in reproduction.

The crystal in figure 2 is mounted on the clinopinacoid.

Received January 30th, 1933.

X-Ray Study of Opals, Silica Glass and Silica Gel[1]).

By

I. Levin and **Emil Ott** in Baltimore.

(With 6 figures.)

A. Study of Opals.

Introduction. On the basis of optical examinations opals have for long been considered as outstanding examples of truly amorphous solids.

The introduction of structure determination by means of X-rays did not add anything essentially new in this field as may be judged by the following review of previous work.

Rinne[2]) finds that the opals examined (hydrophane, milkopal, hyalite from Waltsch, and kieselguhr), gave patterns with two broad interference bands. Note that this is the type of pattern obtained from liquids.

Kerr[3]), states that a number of so called amorphous materials were examined but that opal was the only one that gave no lines.

W. M. Lehmann[4]) reports that common opal and precious opal gave faint traces of diffraction lines in the vicinity of the primary spot, and that fireopal gives already a few weak interferences and the hyalite examined gives distinct quartz lines. He concludes with the statement that common opal and fireopal are, as formerly, to be considered as amorphous.

H. Heinz[5]), working with mixtures of chalcedony and opal, establishes the existence only of quartz lines on his photographs.

---

1) From a thesis entitled: "X-ray study of so called amorphous varieties of silica", submitted by I. Levin in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

2) Rinne, Z. Krist. **60**, 55. 1924.

3) Kerr, Econ. Geology **19**, 1. 1924.

4) W. M. Lehmann, Z. Krist. **59**, 455. 1924.

5) H. Heinz, Chemie der Erde **4**, 501. 1930.

E. Baier[1]) in a long article "Die Optik der Edelopale" makes the following statement on page 219 "Bei der Röntgenuntersuchung machten sich kristallisierte Bestandteile nicht bemerkbar". (No crystallized components were made observable by X-ray examination.)

Since chalcedony (essentially micro fibrous quartz) frequently occurs together with opal, one naturally expects the appearance of the quartz pattern with an occasional sample of opal. Therefore, the above reports added little to the results already obtained by optical examination.

X-ray Results obtained in this Work[2]).

Contrary to what would be expected from the results reported in the literature, many of the opals (hyalite and geyserite will be included in the second part) gave patterns consisting of many fairly sharp lines; which is characteristic of the presence of crystalline material. The remarkable fact is that most of these gave an identical pattern fitting none of the patterns of the three modifications of silica which according to Sosman[3]) have been found to exist at room temperature. This pattern was finally identified as that of high cristobalite. The simplicity of the pattern suggested that it belonged to a cubic substance. Certain similarities with the low cristobalite pattern, together with the fact that high cristobalite was reported to be cubic, caused us to compare the line measurements with those for high cristobalite reported by Wyckoff[4]). Within the limit of accuracy of our measurements, excellent agreement was found for spacings and relative intensities. To make the identification perfectly convincing, photographs of high cristobalite were prepared by exposing to the X-ray beam a rod of cristobalite powder kept above the inversion temperature.

1. The four types of patterns.

Before giving the X-ray photographs and measurements, the results obtained will be summarized. The patterns obtained divided the opals into four groups.

1. Those showing the lines of high cristobalite only.

---

1) E. Baier, Z. Krist. 81, 183. 1932.

2) Compare our preliminary note, I. Levin and Emil Ott, J. Am. chem. Soc. 54, 828. 1932.

3) Sosman (1927) "Properties of Silica", J. Am. chem. Soc. Monograph No. 37, Chemical Catalog Co.

4) Wyckoff, Am. J. Sci. 9, 448. 1922.

a) U. S. National Museum No. 82566[1]). A slightly translucent, slightly yellowish brown sample from Queretaro, Mexico. The optical examination showed, "grains are almost clear. No doubly refracting material present. Index of refraction 1.418—1.422."

b) U. S. National Museum No. 48095. A hard dark brown wood opal. Analysed 3.7% volatile matter, 0,10% non volatile impurity. Optical examination: "Grains all show a woody texture. Almost no doubly refracting material present. Most of the grains have refractive index below 1.42. Refractive index 1.415—1.423."

c) U. S. National Museum No. 95752. A slightly yellowish milky sample from Humboldt County, Nevada. Analysed 0.60% non volatile impurity. Optical examination: "Grains are cloudy but no doubly refracting material is present. Refractive index 1.414."

d) No. 1 from the Geology Department of the Johns Hopkins University. A white, slightly milky sample of unknown origin.

e) No. 2 from the Geology Department. A slightly reddish yellow, almost completely transparent sample of unknown origin.

f) No. 3 from the Geology Department. An irridescent sample of unknown origin.

2. Samples showing the lines of quartz and of cristobalite. It cannot be said at present whether the cristobalite was present as high cristobalite, low cristobalite, or a mixture of the two.

a) National Museum No. 81178. A white slightly milky sample from Camp Verde, Arizona. Optical examination: "Grains are cloudy and contain inclusions of doubly refracting material. Refractive Index 1.448."

b) National Museum No. 93818. Fine soft dark gray fibers. Sample from Esmeraldo County, Missouri. Optical examination: "Fibrous or prismatic material, some of which are doubly refracting. A few of the fibers have a refractive index of over 1.475. Refractive index 1.416—1.422".

3. Sample showing lines of both low and high cristobalite. U. S. National Museum No. 16438. A colorless, very slightly milky sample. Optical examination: "Clear. Index of refraction 1.425".

Examples of some types of line pattern are reproduced and placed next to patterns of the standards so as to show the identities.

---

1) All of the samples from the U. S. National Museum, Washington, D. C., were obtained through the courtesy of Dr. E. P. Henderson, who also made the optical examinations reported.

The quartz standard was a small clear quartz crystal obtained from the collection of the Geology Department. The tridymite (No. 106) was prepared by heating quartz and sodium tungstate to 1000° for seventy-one hours. The cristobalite (No. 108)[1]) was prepared by heating finely ground purified quartz with sodium tungstate at 1590°.

During the exposure of the contact prints the lighter portions of the negatives were shaded.

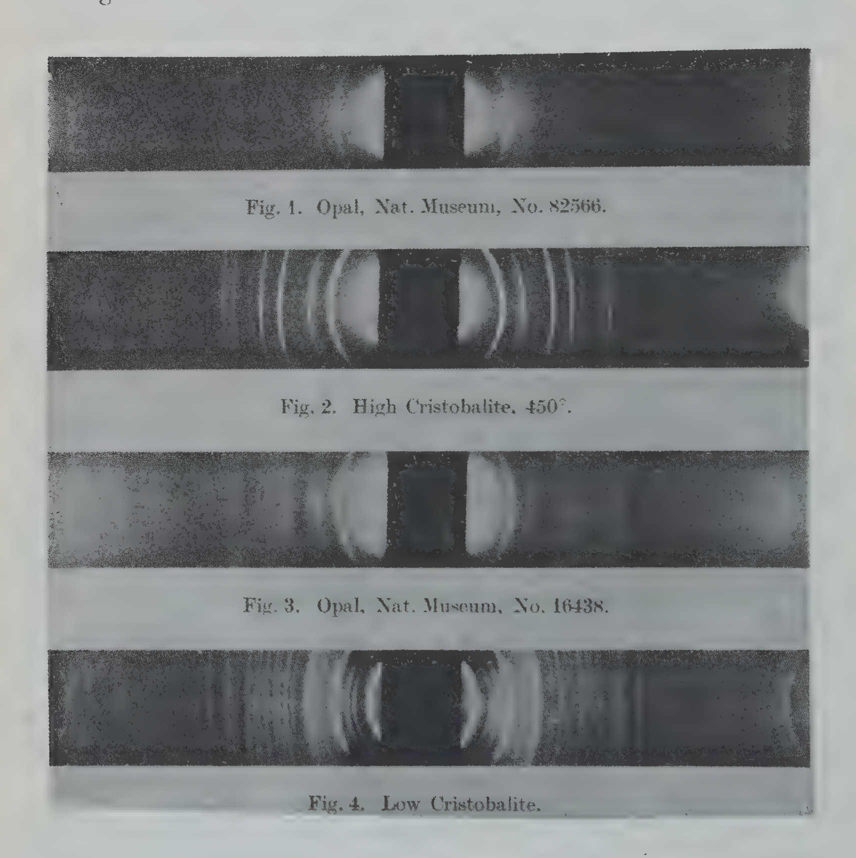


Fig. 1. Opal, Nat. Museum, No. 82566.

Fig. 2. High Cristobalite. 450°.

Fig. 3. Opal, Nat. Museum, No. 16438.

Fig. 4. Low Cristobalite.

X-Ray technique.

Three cylindrical "powder" cameras of essentially Scherrer's design were used. No. I has an effective circumference of 180/.990 mm.; II and III have an effective circumference of 180/.994 mm. All three are of

1) These samples of tridymite and cristobalite were obtained through the courtesy of Dr. C. N. Fenner and Dr. E. G. Zies of the Geophysical Laboratory in Washington, D.C.

such construction that the primary beam passes through the camera without any chance to be scattered or reflected into the film except by the sample. In place of black paper for the light shield through which the X-ray reflections reach the film, 0.02 mm. aluminum foil was used. In addition to keeping out the visible light, the aluminum foil serves to absorb soft fluorescent radiation coming from the irradiated sample.

For all the photographs, copper radiation from a Hadding gas tube or Seemann hot filament tube was used, generally after passing through a nickel foil of sufficient thickness (0,02 mm.) to make β radiation undetectable.

Since it was found that excessive tube voltages resulted in bad fogging, the tubes were finally run at the lowest voltages that gave good intensity: about thirty kilovolts effective with the Hadding tube and about twenty kilovolts effective with the Seemann tube. With the latter tube, practically complete freedom from tungsten or mercury radiation was assured by examination with a spectrograph, using a calcite crystal.

Eastman duplitized X-ray film was used for all exposures.

In the study of fused silica where it was desired to use the copper $K\alpha$-doublett essentially free of continuous radiation, the regular slit system of camera III was replaced by a Seemann rocksalt monochromator.

All grinding of samples was done with a well cleaned agate mortar and pestle. Since agate is essentially crystalline quartz, any contamination by the mortar could interfere only by producing the stronger lines of quartz on the photograph. All of the materials photographed, originally known not to contain quartz, showed no trace of a quartz line despite the fact that some of these were very hard materials and were ground for over an hour. It is, therefore, reasonably certain that any material which showed quartz lines of high or moderate intensity, contained quartz before grinding.

The appropriately powdered sample was shaped into a cylinder in one of two ways. The first method is to pack the powder into thin walled tubes made of collodion. The collodion gives no crystal lines but does give some bands and diffuse diffraction. It, therefore, causes no interference in the qualitative study of any crystalline materials. Accordingly, the first sample of a material was prepared this way.

If the resulting photograph was not of the crystalline type, or if intensity studies were to be made, a sample was prepared without any container in the following way. A pyrex capillary 20 mm. long of appropriate internal diameter was filled with the powder, which was tamped

with a fine steel wire, and pushed out the end of the capillary a distance of five mm.

For taking high temperature photographs, camera No. III was used with a silica glass "furnace" for heating the sample (Fig. 5). This furnace was made by fusing a one mm. capillary to a tube of bore wide enough to just slip over the centering rod of the camera. In use, a snug fit was



Fig. 5.

made by wrapping the rod with some thin metal foil. This fused silica holder was wrapped with No. 36 ordinary Nichrome wire, which could be used to heat the sample to about 500°. As described before, the powdered sample is packed into the capillary and pushed part way out so as to present a cohering rod of powder to the X-ray beam when the holder is properly mounted.

Temperature calibration was accomplished by placing a fine wire Platinum, Platinum 10% Rhodium thermocouple, beside different parts of the rod of powder.

During the X-ray exposure, no temperature measuring device was used. The power required to maintain the given temperature was dertermined from the calibration table, and during the exposure the product of current times voltage was maintained constant at this value. For any work where a moderate temperature gradient and moderate inaccuracy are not serious, as was the case here, this offers an inexpensive device which can be quickly and easily prepared and applied to most powder cameras. To obtain much higher temperatures, a more oxidation resistant wire would have to be used. With this small camera the upper temperature limit would then be set by the necessity of protecting the film from heat. Very high temperatures can be attained without this objection by playing

a small gas flame directly on the powder rod, where great temperature accuracy is not required. A pyrex holder will serve instead of silica glass to obtain up to 300° with electrical heating and higher with flame heating.

The films were either measured with a precise millimeter rule, a microcomparator (Gaertner Scientific Corporation) or a microphotometer (Moll, type A).

All thre cameras were calibrated with sodium chloride as standard substance. The samples were of similar thickness (1 mm.) as the silica samples in order to give comparable absorption shifts.

Where greater precision was required, the sample was intimately mixed with sodium chloride and the determination carried through according to the methods given by Wyckoff[1]) and H. Ott[2]).

Chemical Analysis.

There is reported as volatile matter (mostly water), the percentage loss in weight when the air dried sample was ignited to constant weight in a platinum crucible over a Meker burner. There is reported as non volatile impurity, the percentage residue when the sample is evaporated to dryness and ignited at red heat after treatment with 5 ccm. of hydrofluoric acid, to which had been added two drops of concentrated sulfuric acid. The impurities usually present in opals are compounds of iron, aluminum, calcium, magnesium and alkali metals. Therefore, the residues after the latter ignition consist mostly of sulfates and oxides of these elements.

Tabulation of Some Diffraction Measurements.

Table I.

Opals showing high cristobalite lines only.

Calculated θ High Cristobalite $a_0 = 7.078$ Å	Measured θ (corrected)					
	National Museum			Geology Department		
	No. 48095	No. 82566	No. 95752	No. 1	No. 2	No. 3
17.92	17.97	17.70	17.70	17.85	17.85	17.69
21.63 [3])	21.58	21.49	21.45	21.73	21.69	21.70
28.28	28.19	28.15	28.15	28.16	28.15	28.12
32.15	32.12	32.15	32.00	32.10	32.18	32.01
34.40	34.21	34.28	34.20	34.20	34.34	34.16
37.95	37.97	37.89	37.85	37.80	37.70	37.74
40.03	39.96	39.98	39.90	39.81	39.90	39.81

1) R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 59, 55. 1923.
2) H. Ott, Ber. Bayr. Akad. 1924, 31.
3) Arithmetical mean of two lines which on opal photographs are not resolved.

The largest deviation from calculated θ is 0,25°. Better agreement is not to be expected because the corrections are not rigorously applicable and because of the difficulty in measuring accurately the positions of weak lines on dark backgrounds.

All six patterns gave, upon visual comparison, the same order of relative intensitites as the pattern of high cristobalite at 450° C. Conclusions: All six contain high cristobalite; there are no indications of the presence of any other crystalline substance.

The Determination of the Lattice Constant of the High Cristobalite Present in Wood Opal U. S. National Museum No. 48095.

This sample was selected for two reasons. First, it showed only the lines of high cristobalite. Secondly, of the samples analysed for non volatile impurity, it showed a minimum content. The residue (probably as oxide and sulfate) after treatment with hydrofluoric acid-sulfuric acid and ignition to red heat amounted to only 0.10%.

The sample was prepared by thorough grinding of purest sodium chloride with wood opal. The mixture was then packed into a pyrex capillary 0.50 mm. in diameter and pushed partly out of the tube so as to present to the x-ray beam the rod containing only the powder of opal and sodium chloride.

Three sodium chloride and four silica lines were found to be free of overlapping.

All the lines free of overlapping were measured with the comparator to give the values of l used in tables II and III.

Table II.

NaCl lines on comparison photograph.

l (mm.)	true two θ	correction
31.66	31.74	+ .08
66.58	66.30	— .28
84.12	84.10	— .02

Since only three sodium chloride lines were free of overlapping, there were not enough points for the preparation of a useful correction curve. Moreover each of the usable high cristobalite lines fell very close to one of the above three sodium chloride lines. Therefore, the correction for each sodium chloride line was applied to the silica lines very close to it.

Table III.
High cristobalite lines on comparison photograph.

(*hkl*)	*l* (mm.)	Correction	two θ	θ	sin θ	a_0	Deviations from mean
220	35.82	+ .08	35.90	17.95	.30819	7.061	— .017
224	64.64	— .28	64.36	32.18	.53263	7.077	— .001
{333 115	68.84	— .28	68.56	34.28	.56329	7.098	+ .020
135	80.08	— .02	80.06	40.03	.64319	7.077	— .001
					Mean	7.078	± .010

Wyckoff[1]) reported the value $7{,}12_2 \pm .01$ at 290° and 390°. To determine if this value is consistent with the one found for the opal, it would be necessary to know the coefficient of expansion of high cristobalite from room temperature to 390° C. It is obvious that such measurements are not available. According to Sosman[2]) "From Braesco's curves it is seen that the dilatation is of the order of 60×10^{-6} at temperatures well above and below the inversion". If this value is accepted, the linear coefficient equals 20×10^{-6}. If this value is used and if it is assumed to be constant through the entire range, the value $a_0 = 7.122$ at a mean temperature of 340° becomes 7.077 at room temperature. Accordingly, there appears to be no inconsistency between Wyckoff's value at 340° and the value for the crystals in opal at room temperature.

The diagram used above shows, definitely, on the photometer curve that the high cristobalite lines are broader than closely situated sodium chloride lines. This indicates colloidal dimensions for the high cristobalite.

Summary of Results with the Opals.

Of nine samples examined, six showed the presence of high cristobalite alone. One showed a mixture of both modifications of cristobalite and two showed a mixture of quartz and cristobalite.

Since the inversion of cristobalite is generally considered to occur promptly and between 150°—240°[3]) it was rather surprising to find high cristobalite existing at room temperature. This raised the question: is the phenomenon due to a temperature or time lag in the inversion or to a lowering of the inversion temperature or to a combination of the three? Opal, U. S. National Museum No. 82566 was immersed in liquid

1) Wyckoff, Am. J. Sci. 9, 448. 1922. 2) l. c.
3) Sosman, l. c.; R. Weil, C. R. 180, 1949; 181, 423. 1925; 182, 1165; 183, 753. 1926.

air 40 minutes, removed and immediately photographed by a three hour exposure. The resulting photograph showed only high cristobalite lines as did the original material.

Since Weil[1]) reported that treatment with hot concentrated sulfuric acid caused a lowering of the inversion temperature of many of his specimens, the following treatment was tried upon the wood opal sample. It was digested with boiling sulfuric acid one day, washed with water one day, dried at 110° one day, and then photographed at room temperature. No change was observed in the X-ray pattern.

Another experiment consisted in making photographs, at several temperatures, of the sample which showed at room temperature both low and high cristobalite. A photograph made with the sample at 280° showed only high cristobalite lines. A photograpb of the sample kept at 170° showed a smaller proportion of low cristobalite than the room temperature photograph. It appears that some of the low cristobalite will not invert till the normal inversion range is reached.

Further, a sample showing high cristobalite lines only, Geology Department No. 1, was heated to 1000°, cooled in air to room temperature and photographed. The resulting pattern was identical with that of the original material.

The only point these experiments establish, is, that evidently the high temperature form of cristobalite present in the opals is surprisingly stable below the well established inversion temperature. It is of interest in this connection to make reference to a note by Greig[2]) made in answer to our previous report[3]). Evidently high temperature cristobalite has been observed at room temperature in certain artificial glasses. Such non-inverted crystals appear to adhere strongly and under considerable strains to the glass and this is thought to be the reason for the failure to invert. Undoubtedly the crystals contained in opals are also imbedded in an amorphous material, so that a certain analogy exists.

We quote from the same note "Since the appearance of the letter by Levin and Ott, Dr. E. Posnjak has obtained an X-ray spectrogram, corresponding closely to that given by the high-temperature form of cristobalite, from a translucent ambercolored 'resin opal' from Queretaro, Mexico".

It remains, of course, to establish, under what condition this high temperature cristobalite was formed in opals. At present we have no precise information concerning this point.

---

1) Weil l. c.

2) J. W. Greig, J. Am. chem. Soc. 54, 2846. 1932; compare also R. B. Sosman, J. Am. chem. Soc. 54, 3015. 1932. 3) l. c.

Since the completion of our work, we have obtained a thesis[1]) containing some X-ray studies on opals. Crystal diffractions are observed which are identified with quartz. We believe that the measured values of $\sin^2 \theta$ do not agree satisfactorily with those calculated for quartz. In fact in an attempt to identify the lines we find they agree much better with those for low cristobalite. Since no estimates of intensity are made by Dauber we cannot be perfectly sure of this identification.

B. Study of Fused Silica, Hyalite, Geyserite and Silica Gel.

There are in the literature two recent X-ray studies of fused silica. Clark and Amberg[2]); and Parmalee, Clark and Badger[3]) reported that calculation by Bragg's law for the points of maximum density of the two observed bands, gave apparent interplanar spacings of 7.1 Å for the strong band and 2.5 Å for the weak band. These workers used molybdenum radiation filtered through a layer of zirconium oxide.

Randall, Rooksby and Cooper[4]) obtained with copper $K\alpha$-radiation a strong band at 4.33 Å and a faint band at 1.5 Å. Since nothing is said as to the method of obtaining the α-radiation, it may be assumed that the tube outputs were purified only by filtering.

It is known[5]) that when liquids are studied with radiation that is not sufficiently monochromatic, faint peaks may be obscured and spurious peaks introduced. Therefore, a thirty hour exposure was made with copper $K\alpha$-radiation made practically perfectly monochromatic by a Seemann crystal monochromator.

The sample used was a 0.4 mm. rod drawn from a tube of clear fused silica heated to softness in an oxy-hydrogen torch.

The film was measured on a Moll microphotometer. The spot of light on the film was made 1 mm. wide so as to eliminate the troublesome "grain kinks" obtained if the image of the light source is focused with maximum sharpness upon the film.

The curve (Fig. 6) showed a very strong band with a maximum at θ (corrected for absorption) equal to 10.4 degrees or by Bragg's formula at d equal to 4.27 Å (plus or minus about 0.10 Å). A very flat band occurs also from about θ equal to 29.9° to about θ equal to 43.5° with its maximum at about θ equal to 38.2°. The

1) K. H. Dauber, München 1927/1931.
2) Clark and Amberg, J. Soc. Glass Technology 13, 290. 1929.
3) Parmalee, Clark and Badger, J. Soc. Glass Technology 13, 285. 1929.
4) Randall, Rooksby and Cooper, Z. Krist. 75, 196. 1930.
5) Thibaud and Trillat, Z. Physik 61, 816. 1930.

corresponding d-values are 1.61 Å, 1.12 Å, and 1.24 Å. Upon visual observation this band seems to consist of three faint bands.

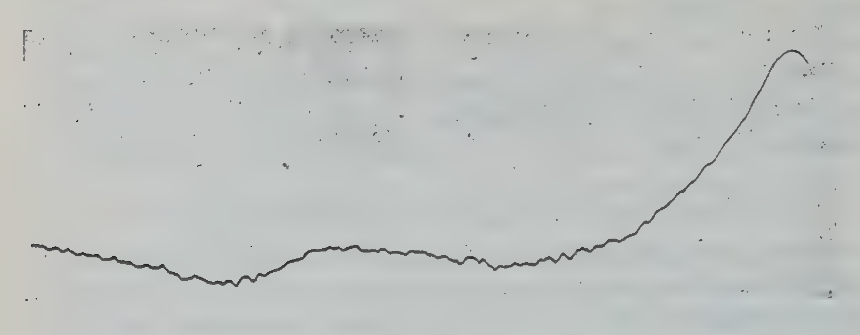


Fig. 6.

It is to be noted that we are in essential agreement with the results of Randall and coworkers.

Randall, Rooksby and Cooper have calculated the shape of the diffraction diagram of low cristobalite if the crystals of the latter have been reduced to 1.5×10^{-7} cm. in length. They write "the sharp peaks are now broad bands and the resultant effect as shown in Fig. 2 (b) is one wide band very similar in shape and size to the observed band for vitreous silica. It is, therefore, very probable that vitreous silica consists largely of crystallites of cristobalite. If the glass consisted of α-quartz crystallites, we should expect a broad band with its maximum at the point marked A in Fig. 2 (b). A final possibility is that the glass consists of tridymite crystallites. Tridymite gives lines in very similar positions to those of cristobalite, and the band predicted for tridymite crystallites is of about the same intensity and in the same position as that for cristobalite. The X-ray evidence does not, therefore, allow us to decide whether the glass is made up of one or the other, or both. Tridymite is, however, a comparatively rare mineral and is not easily produced artificially. If fused silica is held at about 1200° C. for a few hours, the devitrification product is invariably cristobalite. It seems, therefore, fairly certain that vitreous silica consists of small crystals of α-cristobalite."

We have two criticisms to make of these conclusions. First, the work by Greig and ourselves on the failure of high cristobalite to invert emphasizes that it is just as likely that cristobalite, if present, would be of the high form. Secondly, calculations by Debye and others show that this type of pattern can be obtained from liquids pictured as not con-

taining crystalline groups of molecules. Zachariasen[1]) has also criticized the conclusion of Randall and coworkers.

Results with Silica Gels and Non Crystallized Opals.

This study is based upon five photographs. The first is of the sample of silica glass studied, as explained above, with crystal monochromatized radiation. The remaining four photographs, tabulated below, were obtained under nearly identical tube conditions using radiation purified by filtering through 0.02 mm. of nickel foil.

1. Same sample of silica glass as used above.
2. A commercial silica gel sample.
3. U. S. National Museum No. 94700. Hyalite from Little Switzerland, North Carolina. White translucent crust with surface of globular concretions. Optical examination "No appreciable quantity of doubly refracting material present. Grains are clear. Refractive index 1.418—1.425".
4. Geyserite Y.P. 168 from Dr. Fenner of the Geophysical Laboratory. Sinter from unnamed geyser, edge of Gibbon Meadow, Yellowstone Park.

All of the five samples were photographed without the use of any container.

On the silica glass photograph only the very strong peak at θ equals 10.5 degrees appears distinctly. With samples two, three, and four there appear to the eye on each film three more distinctive bands of which there are only a suggestion on the silica glass film. The measured values of θ for these three bands are 23.5°, 31.5° and 40°; all plus or minus about one degree. It is considered unlikely that these bands are due to the water contained in the pores of these materials, since a photograph of liquid water prepared by Mr. Katzoff in this laboratory showed only one distinctive band at θ equal to 14 degrees. It appears then that there exists greater regularity of atomic arrangement in the silica matrix of these materials than in silica glass itself. It should be emphasized, however, that there are with all four samples no sure indications of the presence of crystalline material.

This study will be continued in this laboratory to determine if one may obtain more explicit conclusions about the constitution of the silica matrix in silica gels and non crystallized opals.

---

1) W. H. Zachariasen, J. Am. chem. Soc. 54, 3841. 1932.

Summary.

For the first time the presence of crystalline material (other than quartz) in opals is demonstrated by the X-ray powder method. For most cases the crystals present correspond to high temperature cristobalite (the lattice constant of which was found $a_0 = 7.078 \pm 0.010$ Å.U. at room temperature). This modification of silica has not previously been observed to occur in any natural material at room temperature. (Its presence under corresponding conditions in certain artificial glasses however has been reported by others on the basis of optical examinations.) Other modifications of silica present in certain opals are low temperature cristobalite and quartz.

The diffraction patterns of silica glass and certain silica gels are also discussed.

Acknowledgement.

The authors wish to express their sincere thanks to Dr. E. P. Henderson of the U. S. National Museum, Washington, D. C., for supplying samples and making the optical examinations used in this paper. They are also indebted to Dr. C. N. Fenner and Dr. E. G. Zies of the Geophysical Laboratory, Washington, D. C., as well as to the Geology Department of the Johns Hopkins University for various samples.

Department of Chemistry Johns Hopkins University Baltimore, Md., U.S.A.

Received January 14th, 1933.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Analyse Cristalline Quantitative au Moyen des Rayons X. (Addenda.)

Par **M. E. Nahmias**, Manchester.

(Avec 2 figures.)

A la suite de différentes demandes de renseignements complémentaires concernant mon article de Novembre dernier[1]) je me vois obligé d'apporter les précisions suivantes.

I. Solutions solides. Dans des expériences préliminaires faites dans le but de se familiariser avec la méthode, il faut se placer dans les meilleures conditions; notamment utiliser des mélanges artificiels, mais avoir bien soin de broyer et tamiser les poudres séparément. Dans aucun cas il ne faut broyer le mélange. Le problème des solutions solides ainsi obtenues, est encore dans le vague, mais il est préférable d'éviter de telles complications. Il m'a d'ailleurs été signalé que ce facteur n'est peut-être pas négligeable dans l'établissement des possibilités d'erreurs.

II. Absorption. Dans le cas d'un mélange dont les constituants ont des densités trop différentes, particulièrement dans le domaine métallographique[2]), il faut utiliser l'artifice suivant:

Faire quelques dosages — quatre ou cinq — avec des rapports M_1/M_2 plus petits et plus grands que l'unité. La poudre dans chacun des cas devra être répartie sur la même longueur de fil d'aluminium, de telle sorte que l'épaisseur de la couche cristalline soit plus mince ou plus épaisse qu'une épaisseur donnée a relative au mélange. On laissera M_1 constant, épaisseur b. Toutefois il faudra, nous répétons, répartir la poudre 100% — ou le mélange — sur la même longueur de fil. On construira la courbe des pourcentages en fonction du rapport M_1/M_2 et la valeur vraie sera donnée en interpolant pour $M_1/M_2 = 1$. En effet, pour $M_2 = M_1$ les épaisseurs a et b seront dans le rapport inverse des densités. L'excès d'absorption d'un constituant par rapport à l'autre sera compensé par la moindre épaisseur de la couche où il prédominera.

Une autre méthode plus rapide consiste à utiliser le spectre de réflexion, c'est-à-dire des raies d'angle $\theta > 75°$. L'absorption dans ce cas est négligeable.

---

1) Z. Krist. 83, 329. 1932.

2) Ceci fera l'objet d'un travail expérimental à venir.

Malheureusement cette méthode ne peut être généralisée; elle ne s'appliquerait qu'aux substances dont le spectre dans cette région est acceptable, ce qui n'est pas toujours le cas.

III. Dosages de faibles pourcentages. On m'a demandé également, quel est le plus petit pourcentage décelable et quantifiable au moyen de cette méthode?

Je répondrai que cela dépend entiérement de la nature de l'impureté. Il est tres difficile par exemple de déceler jusqu'à 10% de Kaolin — à cause de son spectre diffus — mais il n'en est pas de même avec du quartz ou du corindon qui, eux, donnent des spectres très nets.

IV. Films. Les indications données à propos du calibrage des films n'étaient certainement pas assez complètes. J'ajoute donc, que les valeurs des noircissements portées en ordonnées sur la fig. 3 p. 336 loc. cit sont des valeurs arbitraires. Elles correspondent à des lectures faites sur un vernier et relatives aux déplacements de deux coins photométriques.

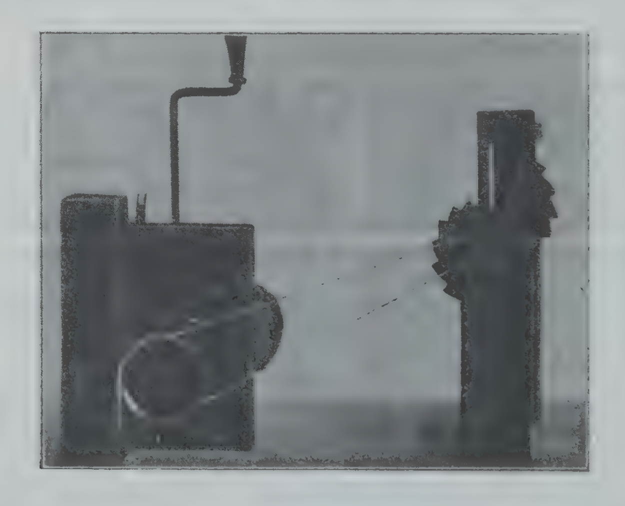


Fig. 1. Appareil à étalonner le noircissement des films.



Fig. 2. Un diagramme Debye-Scherrer avec trois étalonnages de noircissements.

Il est bien admis aussi qu'aucun des films vendus sur le marché ne possède l'avantage de donner des noircissements proportionnels aux intensités irradiantes, sur toute l'échelle des noircissements possibles. Ce qui est même regrettable c'est que tout en se limitant à une région de noircissements reconnus linéaires (pour une marque de film déterminée) on a souvent la désagréable surprise de trouver certaines livraisons défectueuses. Le mieux c'est d'étalonner chaque morceau de film utilisé. La fig. 1 représente 'appareil en service à l'Université de Manchester[1]). Cet appareil est constitué par un disque circulaire métallique, ajouré convenablement, et tournant autour de son centre. Il permet ainsi d'impressionner une courte bande d'échelons photométriques. Un large faisceau homogène de rayons X — à deux ou trois mètres de l'ampoule — tombe normalement à ce secteur, derrière lequel se trouve le chassis métallique contenant le film à analyser.

On obtiendra ainsi — fig. 2 — une série de noircissements correspondants à des intensités irradiantes W_n en progression arithmétique. Ce sont ces valeurs qui figurent en abscisses dans la fig. 3 p. 336 loc. cit.

Je profite en même temps pour signaler une erreur et une omission dans mon article précédent.

Il a été indiqué par erreur que le microphotomètre employé était un Hilger. C'est un »Cambridge« construit sur base d'un travail de Mr. G. M. B. Dobson publié dans les Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 248. 1923.

J'ai omis de signaler que les balances pouvant être utilisées sont du type courant. Soit une Hartmann 12 mg, soit une diamantaire San Francisco, ou tout simplement une quartz torsion.

Manchester Janvier 1933.

Reçu le 6 février 1933.

---

1) Une description détaillée de cet appareil sera bientôt publiée par MMrs. Bradley et Jay, que nous remercions pour avoir permis la publication de ces quelques explications préliminaires.

Eine Methode zur Erzeugung von Einkristallen mit vorgegebener Achsenorientierung.

Von P. A. Palibin und A. I. Froiman in Leningrad.

(Mit 5 Textfiguren.)

Für gewisse physikalische Untersuchungen ist es notwendig, monokristallische Metallproben zu haben, deren kristallographische Achsen eine bestimmte Orientierung gegen die Achse der Probe aufweisen. Als wir Zinkeinkristalle in Form von Stäbchen parallel der hexagonalen Achse dringend gebraucht haben, bedienten wir uns anfangs der Methode von Bridgman[1]). Die nach dieser Methode erhaltenen Kristalle orientierten sich jedoch in der Mehrzahl der Fälle so, daß die hexagonale Achse fast genau senkrecht zur Rohrachse lag. Der Grund dafür ist, wie uns zu zeigen gelungen ist, darin zu finden, daß am Ende der Kapillare bei ihrem Abschmelzen sich unvermeidlich ein kleiner Glastropfen bildet und bei der Füllung mit der Kristallschmelze — eine Gasblase; diese beiden Umstände führen dazu, daß die Abkühlung hauptsächlich nicht durch das Ende der Kapillare stattfindet, sondern durch deren Seitenwände, welche, wie wir vermuten, die Kristallisationskeime so orientieren, daß die Basisfläche des Kristalls parallel zur Oberfläche der Kapillare gerichtet wird.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde eine Reihe von Versuchen angestellt. Ohne die Methode von Bridgman zu verändern, haben wir einige Einkristalle in Röhrchen mit ausgezogenen Kapillaren gezüchtet. Bei allen diesen Kristallen war die hexagonale Achse fast genau senkrecht zur Achse des Röhrchens. Die zweite Serie der Einkristalle wuchs in Röhrchen mit kürzeren Kapillaren bei ungleichmäßiger Abkühlungsart. Das Röhrchen wurde anfangs rasch gesenkt, bis der größere Teil der Kapillare aus dem Ofen herausragte, das weitere Senken ging mit derselben Geschwindigkeit vor sich, wie in der ersten Versuchsreihe (2—5 mm in der Stunde). Bei den auf diese Weise gezüchteten Einkristallen bildete die hexagonale Achse mit der Achse der Kapillare einen Winkel von 45°—70°. Wir können dies auf folgende Art erklären: das erste Stadium der Abkühlung entspricht dem Wachstum des Polykristalls im unteren Teil des Röhrchens AB; im zweiten Stadium (bei langsamer Abkühlung) bestimmt der im Teile CB gebildete Keim das weitere Wachsen des Einkristalles, indem er seiner Achse eine derartige Orientierung gibt, welche mit unseren Vorstellungen über die Orientierung der Achse des Keimes in bezug auf die Abkühlungsoberfläche im Einklang steht (siehe Fig. 2).

Um sich endgültig von der Richtigkeit unserer Vermutung zu überzeugen, haben wir einige Kristalle in Röhrchen gezüchtet, deren Form in Fig. 3 gezeigt ist (Röhrchen mit einem sehr dünnen halbkugelförmigen Boden). Das Senken des Röhrchens wurde sehr langsam (2 mm in der Stunde) ausgeführt. In diesem Falle erhielten wir einen Polykristall in Form eines

1) Bridgman, Pr. Am. Acad. 60, 306/83. 1925.

Bündels länglicher, an dem Röhrchen entlang ausgezogener Kristalle, deren hexagonale Achsen mit der Achse des Röhrchens kleine Winkel einschlossen. Am abgeätzten halbkugelförmigen Ende der Probe traten deutlich die Basisflächen einzelner Kristalle in Form eines in die Kugel eingeschriebenen Polyeders hervor. Bei vielfachen Wiederholungen dieser Versuche haben wir dieselben Resultate erhalten. Die Basisflächen lagen immer parallel zur Oberfläche des Glases an dem Orte, wo sich der Keim gebildet hat.

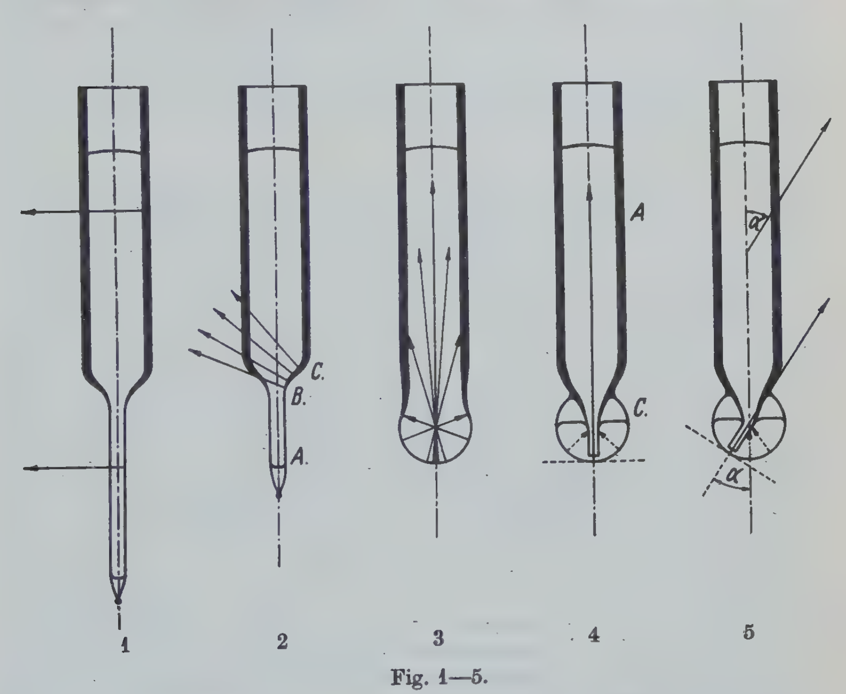


Fig. 1—5.

Auf Grund dieser Versuche wurde eine Methode zur Erzeugung von Zinkeinkristallen mit vorgegebener Orientierung der hexagonalen Achse ausgearbeitet. Zwecks Erhaltung eines Einkristalls mit einer zur Probenachse parallelen hexagonalen Achse wurde das Metall in ein Röhrchen eingesetzt, dessen Anordnung aus Fig. 4 ersichtlich ist. Das Röhrchen A geht allmählich in eine Kapillare über, die in eine dünnwandige Kugel C eingeschmolzen ist. Das geschmolzene Metall füllt zum Teil die Kugel aus; das beim Schmelzen heraustretende Gas sammelt sich im oberen Teil derselben. Zwecks Vernichtung der Kristallisationszentren wird die Schmelze um ungefähr 100° über den Schmelzpunkt überhitzt. Das Röhrchen wird in dem Ofen mit kleiner Geschwindigkeit gesenkt (in unseren Versuchen mit der Geschwindigkeit von 2—5 mm in der Stunde bei einem Durchmesser des Röhrchens von 11—8 mm). Wir erhielten so fortwährend Einkristalle, deren hexagonale Achse zur Achse des Röhrchens parallel gerichtet war. Die Streuung der verschiedenen Orientierungen übertraf nicht einige Grade.

Das Wesen der Methode besteht im folgenden:

Auf der Oberfläche der Kugel bildet sich eine Menge von Kristallisationskeimen, die so orientiert sind, daß ihre hexagonale Achsen mit den Radien der Kugel zusammenfallen. Diese Keime bilden den Ursprung radial wachsender Kriställchen (ein Schliff, welcher in der durch den Mittelpunkt der Kugel und die Röhrchenachse gehenden Ebene gemacht wurde, zeigte in der Tat radial wachsende Kristalle); die Kapillare *B*, die fast bis zur Wand der Kugel reicht, sondert von diesen Kriställchen dasjenige ab, welches gegenüber ihrem Ende wächst. Bei geeigneter Zentrierung der Kugel und der Kapillare wächst in die letztere ein Kriställchen hinein, dessen hexagonale Achse der Röhrchenachse parallel ist. Indem es durch die Kapillare hindurch in den weiteren Teil des Röhrchens hineinwächst, ändert es seine Orientierung nicht.

Wenn die Kapillare zur Seite gebogen ist, wie dies in Fig. 5 gezeigt wird, sondert sie ebenso, wie im vorangehenden Falle, eine Kriställchen gegenüber dem Ende der Kapillare ab. Die hexagonale Achse dieses Kriställchens steht senkrecht auf der Tangentialfläche, welche die Kugel in einem dem Ende der Kapillare gegenüberliegenden Punkte berührt. Indem dieses radial wachsende Kriställchen in der Kapillare emporwächst, bildet es den Ursprung eines Einkristalls, dessen hexagonale Achse mit der Achse des Röhrchens einen Winkel α einschließt, welcher dem Abbiegungswinkel der Kapillare gleich ist. Auf diese Weise wurden von uns einige Zinkeinkristalle gezüchtet, wobei es sich gezeigt hatte, daß die Abweichung der hexagonalen Achse von der angegebenen Richtung nur von der Genauigkeit der Zentrierung der Kapillare und der Gleichmäßigkeit der Dicke der Kugelwände abhängt. Der Durchmesser der Kapillaröffnung soll 1 mm nicht übersteigen.

Analog den Zinkkristallen ist das Verhalten des zweiten von uns untersuchten hexagonalen Kristalls — des Cadmiums.

Wir glauben, daß der Keim, im Falle einer inerten abkühlenden Wand, sich mit der Fläche, der dichtesten Packung der Atome tangentiell zur isothermen Oberfläche des Schmelzpunktes orientiert.

In einem hexagonalen Gitter ist die Fläche der dichtesten Packung der Atome die Basisfläche.

Zur Überprüfung unserer Hypothese ist es notwendig, Versuche mit Metallen anzustellen, die in anderen Systemen kristallisieren. Nach den Versuchen mit den hexagonalen Kristallen, Zink und Cadmium, ist es uns gelungen nur noch das tetragonale Zinn zu untersuchen. In Übereinstimmung mit unserer Erwartung sollte sich auf der Oberfläche der ersten Abkühlung die Seitenkante des tetragonalen Prismas bilden. Die Einkristalle von Zinn, welche in Röhrchen vom Typus 1 und 4 gezüchtet wurden, erwiesen sich als annähernd gleich orientiert. Bei allen diesen Einkristallen war eine der Achsen zweiter Ordnung senkrecht zur Röhrchenachse, während die zweite Achse zweiter Ordnung bei denjenigen Einkristallen, welche in Röhrchen vom Typus 1 gezüchtet wurden, mit der Röhrchenachse kleine Winkel (10—20°) einschloß, und bei den in Röhrchen vom Typus 4 erzeugten Einkristallen fast genau parallel zur Röhrchenachse lag. Dieses Resultat steht im Einklang mit unseren Voraussetzungen. In den Röhrchen 1 und 4 sind die Abkühlungsoberflächen, welche den Keim orientieren, senkrecht auf-

einander gerichtet. Im Röhrchen 1 bestimmt die Orientierung des Einkristalls eine von den Achsen zweiter Ordnung, die senkrecht auf der Achse der Kapillare steht. Die Orientierung der anderen Achse zweiter Ordnung in der Ebene, die senkrecht zur ersten Achse ist, bleibt willkürlich; doch schloß dieselbe in den von uns erhaltenen Kristallen mit der Achse des Röhrchens nur kleine Winkel ein. Im Röhrchen 4 liegt eine der Achsen zweiter Ordnung parallel zur Achse des Röhrchens, während die Richtung der zweiten in einer zur Achse des Röhrchens senkrechten Ebene fixiert ist. Der im Röhrchen 4 gezüchtete Kristall wurde röntgenographisch untersucht (Drehkristallmethode), wobei es sich gezeigt hat, daß die Achse des einkristallischen Stäbchens fast genau (bis auf 1°) mit der Achse zweiter Ordnung zusammenfällt.

In der nächsten Zukunft wird beabsichtigt, die beschriebene Methode an Kristallen anderer kristallographischer Systeme anzuwenden.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Eingegangen den 16. Januar 1933.

Präzisionsmessung der Gitterkonstanten von Beryllium. II.

Von M. C. Neuburger in Wien.

Eine Präzisionsbestimmung der Kantenlängen von besonders reinem Beryllium ergab die Werte von $a = 2{,}2679 \pm 0{,}0002$ Å, $c = 3{,}5942 \pm 0{,}0003$ Å und das Achsenverhältnis $\frac{a}{c} = 1{,}5848$. Für die Dichte berechnet sich aus diesen Dimensionen der Wert von $\varrho_x = 1{,}857$ bei 20°C.

Beryllium wurde zuerst röntgenographisch von G. Meier[1]) und von L. W. McKeehan[2]) untersucht. Meier fand durch mit Kupfer-K-Strahlung aufgenommene Pulverphotogramme ein Kristallgitter von hexagonal dichtester Packung mit den Kantenlängen $a = 2{,}268$ Å, $c = 3{,}619$ Å und dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1{,}583$, wobei jedoch jede Angabe über die sicher vorhandenen Verunreinigungen des Probematerials unterlassen wurde. McKeehan stellte Pulveraufnahmen von elektrolytisch abgeschiedenen Beryllium her. Die hauptsächlichste Verunreinigung war Berylliumoxyd, dessen Interferenzlinien durch Kontrollaufnahmen des Oxydes erkannt werden konnten. Die mit Molybdän-K_α-Strahlung erhaltenen Röntgenogramme lieferten bei der Auswertung ebenfalls ein hexagonales Raumgitter vom A 3-Gittertypus mit den Kantenlängenwerten $a = 2{,}283$ Å und $c = 3{,}61$ Å.

Durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. G. Masing erhielten wir eine kleine Menge von sehr reinem Beryllium, das nach spektroskopischer Prüfung als Verunreinigungen nur Spuren von Eisen, Barium und Kohlenstoff enthielt.

---

1) Diss. Göttingen 1921.

2) Pr. Nat. Acad. Washington 8, 270. 1922.

Mit diesem besonders reinen Berylliumpräparat wurde eine Präzisionsmessung der Kantenlängen der Elementarzelle ausgeführt. Die Pulveraufnahmen wurden mit Kupfer-K-Strahlung hergestellt und zur Auswertung für die direkt gemessenen Winkel $\vartheta_{\text{gem.}}$ diesmal nicht das Eichungsverfahren von F. Regler[1]), sondern die Korrektionsformel von F. Lihl[2])

$$\Phi = \frac{1}{d}\left[r_s \cdot \frac{C + \cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C\cos 2\vartheta + C^2}} + f\right] + \arcsin \frac{r_s}{R_e} \cdot \frac{1 + C\cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C\cos 2\vartheta + C^2}}$$

verwendet, in welcher d, $2f$, $2r_s$ und R_e folgende Bedeutung haben:

d	bezeichnet	den senkrechten Abstand der vorderen Spaltblende von der Präparatmitte,
$2f$	»	die Länge des Spaltes,
$2r_s$	»	den Präparatdurchmesser, die Stäbchendicke,
R_e	»	den Radius des Filmzylinders, des effektiven Kameraradius.

Mit C wird der Wert

$$C = \sqrt{\frac{R_e^2 - r_s^2}{d^2 + f^2 - r_s^2}}$$

bezeichnet. Der wahre Glanzwinkel ϑ_0 wird aus dem direkt gemessenen Winkel $\vartheta_{\text{gem.}}$ nach der Beziehung

$$\vartheta_0 = \vartheta_{\text{gem.}} - \tfrac{1}{2} \cdot \Phi$$

berechnet.

Die Ausmessung der Abstände der Außenkanten symmetrischer Interferenzlinien wurde im Fraunhoferschen Mikrometer vorgenommen und die Abstände $l_{\text{gem.}}$ auf 0,01 mm genau direkt bestimmt. Die Pulveraufnahmen wurden mehrmals durchgemessen und die erhaltenen Werte sind in Tabelle I angeführt. Die Aufnahmedaten waren:

Länge der Spaltblende ($2f$)	0,15 cm
Distanz Spaltblende ⇄ Präparatmitte (d)	7,30 cm
Stäbchendicke ($2r_s$)	0,141 cm
Belichtung	600 mA/Min.
Scheitelspannung	35 kV
Kameraradius R	2,852 ± 0,002 cm
Filmdicke: Zelluloid	0,0197 cm
Filmdicke: Photograph. Schicht	2×0,0013 cm
Effektiver Kameraradius R_e	2,863 ± 0,002 cm

1) Physikal. Z. 32, 680. 1931.

2) Z. Krist. 83, 193. 1932.

Tabelle I. Beryllium.

$l_{gem.}$ in cm	$\vartheta_{gem.}$ in Grad	$\frac{1}{2}\cdot\Phi$ in Grad	ϑ_0 in Grad	$\sin^2\vartheta_0$	Strahlung $Cu-K$	$h_1h_2h_4$	$h_1^2+h_1h_2+h_2^2$	$\frac{\lambda^2}{3a^2}$	h_4^2	$\frac{\lambda^2}{4c^2}$
4,785	23,94	1,20	22,74	0,14942	β	002	0		4	0,03735
4,850	24,27	1,20	23,07	0,15355	α	100	1	0,15355	0	
4,990	24,97	1,20	23,77	0,16247	β	101	1	0,12512	1	0,03735
5,306	26,55	1,19	25,36	0,18344	α	002	0		4	0,04586
5,530	27,67	1,18	26,49	0,19895	α_1	101	1	0,15319	1	0,04576
5,544	27,74	1,18	26,56	0,19993	α_2	101	1	0,15395	1	0,04598
6,544	32,74	1,15	31,59	0,27441	β	102	1	0,12505	4	0,03734
7,308	36,56	1,12	35,44	0,33622	α_1	102	1	0,15318	4	0,04576
7,328	36,66	1,12	35,54	0,33787	α_2	102	1	0,15395	4	0,04598
8,745	43,75	1,07	42,68	0,45956	α_1	110	3	0,15319	0	
8,769	43,87	1,07	42,80	0,46163	β	103	1	0,12512	9	0,03739
					α_2	110	3	0,15388	0	
9,210	46,07	1,05	45,02	0,50032	β	200	4	0,12508	0	
9,634	48,19	1,03	47,16	0,53765	β	201	4	0,12508	1	0,03733
9,941	49,73	1,01	48,72	0,56473	α_1	103	1	0,15316	9	0,04573
10,321	51,62	1,00	50,62	0,59764	β	004	0		16	0,03735
10,493	52,50	0,99	51,51	0,61263	α_1	200	4	0,15316	0	
10,843	54,25	0,97	53,28	0,64251	α_1	112	3	0,15318	4	0,04574
10,881	54,44	0,97	53,47	0,64569	α_2	112	3	0,15394	4	0,04597
10,928	54,68	0,97	53,71	0,64968	β	202	4	0,12507	4	0,03735
11,032	55,19	0,96	54,23	0,65833	α_1	201	4	0,15315	1	0,04573
11,072	55,39	0,96	54,43	0,66164	α_2	201	4	0,15392	1	0,04596
11,824	59,15	0,93	58,22	0,72262	β	104	1	0,12502	16	0,03735
11,940	59,73	0,92	58,81	0,73182	α_1	004	0		16	0,04574
11,986	59,97	0,92	59,05	0,73550	α_2	004	0		16	0,04597
12,791	64,00	0,87	63,13	0,79571	α_1	202	4	0,15318	4	0,04575
12,831	64,29	0,87	63,42	0,79980	α_2	202	4	0,15396	4	0,04599
13,394	67,00	0,85	66,15	0,83648	β	203	4	0,12508	9	0,03735
14,027	70,17	0,82	69,35	0,87562	β	210	7	0,12509	0	
14,189	70,99	0,81	70,18	0,88504	α_1	104	1	0,15320	16	0,04574
14,267	71,39	0,81	70,58	0,88947	α_2	104	1	0,15395	16	0,04597
16,247	81,29	0,75	80,54	0,97297	β	114	3	0,12507	16	0,03736

$\lambda_\alpha = 1{,}539314$ Å $\quad \lambda_{\alpha_1} = 1{,}537395$ Å $\quad \lambda_{\alpha_2} = 1{,}541232$ Å $\quad \lambda_\beta = 1{,}38933$ Å

$\frac{\lambda_\alpha^2}{3a^2} = 0{,}15355 \quad \frac{\lambda_{\alpha_1}^2}{3a^2} = 0{,}15318 \quad \frac{\lambda_{\alpha_2}^2}{3a^2} = 0{,}15394 \quad \frac{\lambda_\beta^2}{3a^2} = 0{,}12508$

$\frac{\lambda_\alpha^2}{4c^2} = 0{,}04586 \quad \frac{\lambda_{\alpha_1}^2}{4c^2} = 0{,}04574 \quad \frac{\lambda_{\alpha_2}^2}{4c^2} = 0{,}04597 \quad \frac{\lambda_\beta^2}{4c^2} = 0{,}03735$

Effektiver Kameradurchmesser $R_e = 2{,}863 \pm 0{,}002$ cm

Stäbchendicke $2r_s = 0{,}141$ Temperatur $t = 20°$ C

$a = 2{,}2679 \pm 0{,}0002$ Å $\quad c = 3{,}5942 \pm 0{,}0003$ Å $\quad \frac{c}{a} = 1{,}5848$

Die Tab. I enthält die Daten eines Pulverphotogramms, aus welchem sich die Kantenlängenwerte

$$a = 2{,}2679 \pm 0{,}0002 \text{ Å}$$
$$c = 3{,}5942 \pm 0{,}0003 \text{ Å}$$

und das Achsenverhältnis

$$\frac{c}{a} = 1{,}5848$$

ergaben. Der kürzeste Atomabstand beträgt $d = 2{,}2236$ Å. Alle diese Zahlenangaben beziehen sich auf die Temperatur von 20° C. Aus diesen Gitterdimensionen berechnet sich mit dem Atomgewicht $A_G = 9{,}02$ und der Loschmidtschen Zahl $L = 6{,}067 \cdot 10^{+23}$ die Dichte zu $\varrho_x = 1{,}857$ bei 20° C und dieser Wert steht mit dem von Hopkins und Meyer[1]), sowie von Richards, Hall und Mair[2]) direkt experimentell bestimmten Wert von $\varrho = 1{,}85$ in bester Übereinstimmung.

Ein Vergleich unserer früheren Präzisionsmessung von Beryllium[3]) mit obigen Kantenlängenwerten ergibt, daß die Eichungsmethode und die Korrektionsformel fast genau dieselben Kantenlängenwerte liefern.

Tabelle II.
Beryllium.

Ordnungszahl Z	Atomgewicht (1932) A_G	Dichte, röntgenographisch ϱ_x	Atomradius r_A in Å	Atomraum A_R in Å³	Packungsdichte P_D %	Volumen des Elementarkörpers V_E in Å³	Volumen pro Atom V_A in Å³	Atomvolumen A_V in cm³
4	9,02	1,857	1,112	11,51	71,9	16,01	8,00	4,86

Die mit den neuen Kantenlängenwerten berechneten Zahlenwerte der Tabelle II wurden mittels der Formeln erhalten, welche in den »Gitterkonstanten 1931« von uns zusammengestellt worden sind[4]).

Die Pulveraufnahmen wurden in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien mit der Reglerschen Präzisionskamera hergestellt und danke ich den Herren Dr. F. Regler und Dr. F. Lihl für ihre Unterstützung, sowie Herrn Dr. G. Masing für Überlassung des reinen Materials bestens.

1) Trans Am. electrochem. Soc. 45, 480. 1924.
2) J. Am. chem. Soc. 50, 3304. 1929.
3) M. C. Neuburger, Z. physikal. Ch. (B) 17, 285—292. 1932.
4) M. C. Neuburger, Gitterkonstanten 1931. Z. Krist. 80, 103—131. 1931.

Wien am 4. Febr. 1933.

Eingegangen den 6. Februar 1933.

Lauereflexionsaufnahmen an schwingenden Quarzstäben.

Von E. Blechschmidt und W. Boas in Fribourg (Schweiz).

Vor einiger Zeit wurde von verschiedenen Seiten[1]) eine Intensitätssteigerung der Interferenzen von Laue-Aufnahmen an polierten Quarzplatten beobachtet, wenn die Quarzplatte während der Aufnahme piezoelektrisch zu Eigenschwingungen (Dickenschwingungen) angeregt war. Die Platten waren parallel zur hexagonalen (optischen) Achse und senkrecht zur digonalen Achse I. bzw. II. Art (x- bzw. y-Achse) aus dem Kristall herausgeschnitten. Der Röntgenstrahl durchsetzte die Platte in Richtung der Schwingung. Die verwendeten Eigenfrequenzen der Quarzplatten lagen zwischen 320 und 3600 kHz. Quantitative Angaben über die Intensitätszunahme liegen zwar nicht vor, jedoch sind Punkte, die auf der mit ruhendem Quarz erhaltenen Aufnahme kaum erkennbar waren, bei schwingendem Quarz sehr kräftig. Die Intensität nahm mit der Schwingungsamplitude zu. In neuester Zeit[2]) wurde dagegen der Effekt an allerdings abgeätzten Platten, bei sonst ähnlicher Versuchsanordnung, nicht gefunden.

Wir haben entsprechende Versuche unter anderen Bedingungen ausgeführt. Verwendet wurde ein rechteckiger, geschliffener Quarzstab von 55 mm Länge in Richtung der y-Achse, seine Seiten betrugen in Richtung der digonalen Achse I. Art (x-Achse) 1,5 mm und in Richtung der hexagonalen (optischen) Achse 6 mm. Er wurde in Resonatorschaltung zu Dehnungsschwingungen in Richtung der Stabachse (y-Achse) angeregt, es wurde die 3. Oberschwingung (Frequenz 149 kHz) verwendet. Der Röntgenstrahl traf in Richtung der x-Achse (also senkrecht zur Stabachse) auf den Stab, und zwar bei einigen Aufnahmen im Bewegungsmaximum, bei anderen im Deformationsmaximum der Schwingung. Während der Aufnahme mit schwingendem Quarz war dieser zu möglichst großen Amplituden erregt, jedoch so, daß ein Springen des Quarzes sicher vermieden war. Die Laue-Aufnahmen wurden nach dem Reflexionsverfahren hergestellt; es wurde ein Müller Metalix Rohr mit Cu-Antikathode benutzt (Betriebsbedingungen: 36 kV, 5 mA, 75 min.), der Abstand zwischen Quarz und Planfilm (Agfa-Röntgenfilm) betrug 40 mm. Die bei ruhendem und bei schwingendem Quarz erhaltenen Laue-Interferenzen zeigten keinen Intensitätsunterschied, gleichgültig, ob die Aufnahme im Bewegungs- oder Deformationsmaximum der Schwingung gemacht wurde. Wir hielten dieses Ergebnis für mitteilenswert, da unsere Methode wegen der Verwendung großer Röntgenwellenlängen zur Untersuchung von Oberflächeneffekten besonders geeignet ist, und andererseits neuere Beobachtungen[2]) es nahegelegt haben, die Intensitätssteigerung als Oberflächeneffekt aufzufassen.

Eingegangen den 10. Januar 1933.

---

1) G. W. Fox und P. H. Carr, Phys. Rev. 37, 1622. 1931. Vgl. auch Ch. S. Barrett, Phys. Rev. 38, 832. 1931; S. Nishikawa, Y. Sakisaka und I. Sumoto, Phys. Rev. 38, 1078. 1931; Ch. S. Barrett und C. E. Howe, Phys. Rev. 39, 889. 1932. 2) J. M. Cork, Phys. Rev. 41, 391. 1932.

Bemerkung zu:

Die Glanzkohle, A Different Form of Carbon?

By Sterling B. Hendricks, Z. Krist. 83, 503. 1932.

Von Ulrich Hofmann in Charlottenburg.

Zu dieser Mitteilung von St. B. Hendricks möchte ich bemerken, daß dem Verfasser offenbar die seit 1923 nach der Veröffentlichung von K. A. Hofmann und C. Röchling[1]) veröffentlichten Untersuchungen[2, 3]) über die Struktur des Glanzkohlenstoffs entgangen sind.

In diesen Untersuchungen sind sowohl die von Hendricks erwähnten Interferenzen beschrieben als auch abgeleitet, daß Glanzkohlenstoff aus Graphitkristallen von sehr kleiner Größe ($< 40 \cdot 10^{-8}$ cm) besteht, die dichte kristalline Aggregate bilden, deren große Härte dadurch bewirkt wird, »daß die regellos durcheinander gelagerten Kristalle sich gegenseitig gegen den Angriff von außen schützen, indem jeder die bevorzugten Gleitrichtungen seiner Nachbarn sperrt«[3]).

Außer diesen somit schon bekannten Ergebnissen enthält die Mitteilung eine irrige Indizierung: (11.1) muß richtig mit (11.0) indiziert werden[3]).

Die mitgeteilte Verschiebung der (00.*l*)-Interferenzen nach kleineren Glanzwinkeln bei kleinen Graphitkristallen und ihre Bedeutung für die Aufteilung des Graphitgitters in einzelne Schichtebenen (»zweidimensionales Kolloid«) ist schon von E. Berl[4]) und von U. Hofmann und D. Wilm[5]) eingehend besprochen worden. Vgl. dort auch die Diskutierung der Deutung von Krishnamurti. Daß Glanzkohlenstoff als dichtkristalliner Kohlenstoff nur schwer und sehr unvollständig in Graphitsäure überzuführen ist, ist gleichfalls schon bekannt[6]).

---

1) K. A. Hofmann und C. Röchling, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2071. 1923.

2) K. A. Hofmann und U. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2433. 1926. E. Koch-Holm, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **6**, 188. 1927.

3) U. Hofmann, Z. angew. Ch. **44**, 841. 1931.

4) E. Berl, K. Andress, L. Reinhardt und W. Herbert, Z. physikal. Ch. **158**, 273. 1932.

5) U. Hofmann und D. Wilm, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 401. 1932, vgl. dort auch die genaue Bestimmung der Kristallgröße von Glanzkohlenstoff zu 13×23 Å.

6) U. Hofmann und A. Frenzel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1248. 1930.

Charlottenburg: Anorganisches Labor. d. Techn. Hochschule.

Eingegangen den 30. Januar 1933.

Nachschrift von S. B. Hendricks.

At the time of writing the above note I did not know of the work of Professor Hofmann and his students since 1930. It is really interesting to note that the suggestions advanced are so close to his previous extensive conclusions. It further might be worth while to call attention to the observations of Dr. Arnfelt[1]).

Sterling B. Hendricks.

---

1) Arkiv För Mat., Astr. och Fys. **23** (B), No. 2, 1 (1932).

Der Begriff „Voronoischer Bereich“.

Von W. Nowacki in Zürich.

Zur historischen Entwicklung des Begriffes »Voronoischer Bereich« seien einige Literaturangaben zusammengestellt. Unseres Wissens hat Dirichlet (Über die Reduktion der positiven quadratischen Formen mit drei unbestimmten ganzen Zahlen; Werke 2, 21 = Crelle J. 40, 209. 1848) zum erstenmal mit voller Klarheit diesen Begriff geprägt, wenn auch nur für die Ebene. (»... den Teil der Ebene zu bestimmen, innerhalb dessen jeder Punkt näher bei *o* als bei irgendeinem anderen Punkte des Systems liegt.«) Hermite (Oeuvres 1, 94. 1850. Sur la théorie des formes quadratiques ternaires) benutzt ihn nebenbei für einen Beweis eines Satzes über quadratische Formen. Hierauf folgt die eingehende Untersuchung von Voronoi (Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Crelle J. 133, 97; 134, 198; 136, 67. 1907—09) für den *n*-dimensionalen Raum und gleichzeitig eine Arbeit von Wulff (Zur Theorie des Krystallhabitus. Z. Krist. 45, 433. 1908), in der er die Definition von Voronoi übernimmt und das Gebiet »Wirkungssphäre« nennt. Unabhängig von diesen früheren Untersuchungen stellte Niggli (Die topologische Strukturanalyse I. Z. Krist. 65, 404. 1927) die Definition auf: »Dieser Wirkungsbereich umfaßt alle Punkte, die dem herausgegriffenen Punkt enger benachbart sind als irgendeinem ihm gleichwertigen Punkt.« Diese Definition ist allgemeiner als die früheren, weil sie sich nicht nur auf Gitterpunkte eines einfachen Translationsgitters, sondern auch auf solche eines beliebigen Gitterkomplexes bezieht. Schon Fedoroff (Elemente der Lehre von den Figuren. Verh. Russ. Min. Ges. St. Petersburg, 21, 1. 1885; Symmetrie der Figuren regelmäßiger Systeme. Ebenda 28, 1. 1891[1])) war zu diesem Begriff gekommen, bzw. zu einem allgemeineren, den er »Stereoder« nannte. Stereoder ist identisch mit »Fundamentalbereich« i. S. von Schoenflies (Krystallsysteme und Krystallstruktur, Leipzig 1891; s. auch: Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, 2. Aufl., Berlin 1927; »Unter einem Fundamentalbereich einer Symmetriegruppe versteht man einen Bereich der Ebene, welcher keine zwei äquivalenten Punkte enthält, aber zu jedem Punkt der Ebene einen äquivalenten enthält«). Das Stereoder — identisch mit diesem allgemeinen Fundamentalbereich — ist seiner metrischen Form nach, abgesehen von einigen, durch die Symmetrieelemente bedingten Einschränkungen, unbestimmt. Im Enzyklopädieartikel (Enz. Math. Wiss. 5, 1, 467. 1905) und in der 2. Auflage seines Buches (1923) bezeichnet Schoenflies als Fundamentalbereich das, was Niggli später Wirkungsbereich nannte; dieser ist metrisch vollkommen bestimmt. Wirkungsbereich ≡ spez. Fundamentalbereich ist demnach ein spezielles Stereoder, Sonderfall des allgemeinen Fundamentalbereiches.

Das »Gebiet« von Haag (Z. Krist. 49, 360. 1911) ist identisch mit dem ebenen Wirkungsbereich. Laves (Ebenenteilung in Wirkungsbereiche,

1) Vgl. auch Fedoroff, Notiz über die Fortschritte der theoretischen Krystallographie in den letzten 10 Jahren. Ebenda 26, 345. 1890.

Z. Krist. 76, 277. 1930; Ebenenteilung und Koordinationszahl 78, 208. 1931) leitete für die Ebene alle i. S. der Topologie »nicht-isomorphen« Typen der Wirkungsbereiche ab.

Delaunay nennt den Bereich, in bezug auf ein Translationsgitter, in seiner Arbeit »Sur la partition régulière de l'espace à 4 dimensions« (Bl. Acad. Russie 1929) und »Sur la sphère vide« (Sonderabdruck) »domaine de Dirichlet« und in der in dieser Zeitschrift erschienenen »Voronoischen Bereich«.

Alle diese Bezeichnungsweisen meinen also ein und dasselbe, wobei Wirkungssphäre oder Wirkungsbereich die vom physikalischen Standpunkte aus angemessenste Bezeichnung ist.

Mineralogisches Institut der E.T.H. und Universität Zürich.

Eingegangen den 17. Januar 1933.

Berichtigung zur Arbeit „Neue Darstellung der geometrischen Kristallographie", Bd. 84, S. 109.

Von **B. Delaunay.**

Auf S. 114 der Arbeit in Fig. 1 in den Figuren zur Deduktion der Voronoischen Bereiche muß II mit IV, $\overline{\text{II}}$ mit $\overline{\text{IV}}$ und II′ mit IV′ vertauscht werden; ebenso im Text auf S. 115 oben in Nr. 10. Auf S. 143, Theorem I lies »unter« statt »zwischen«. In Nr. 4, S. 142 müssen in Zeile 6 die beiden Symbole vertauscht werden. Leider konnten diese Korrekturen nicht vor der endgültigen Drucklegung angebracht werden.



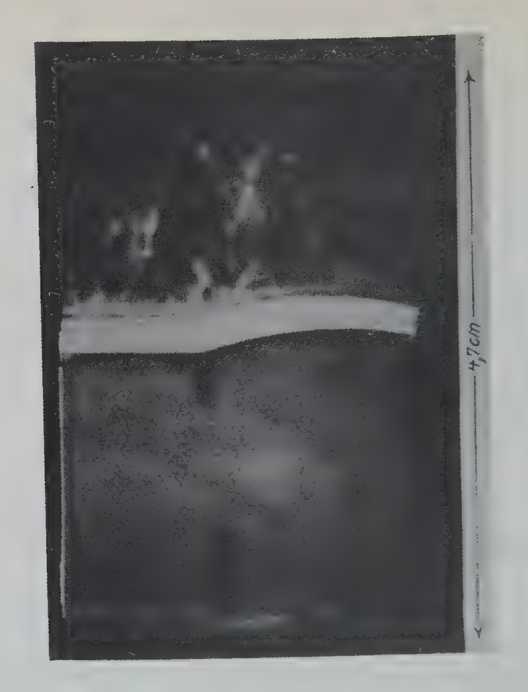


Fig. 1.

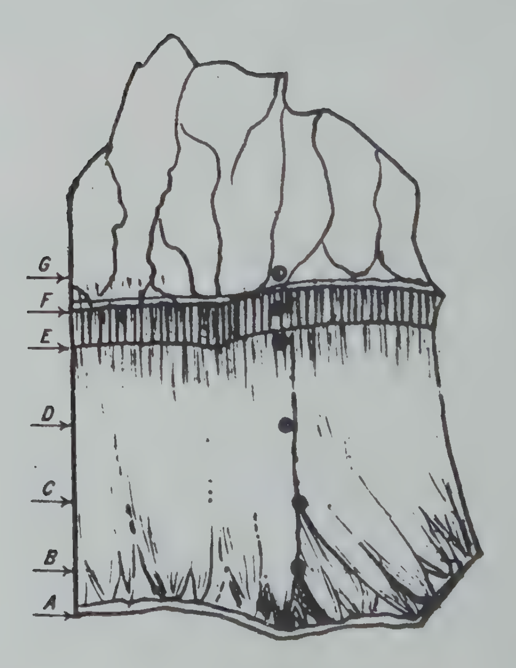


Fig. 3.

W. Jansen, Röntgenographische Untersuchungen über die Kristallorientierung in Sphärolithen.

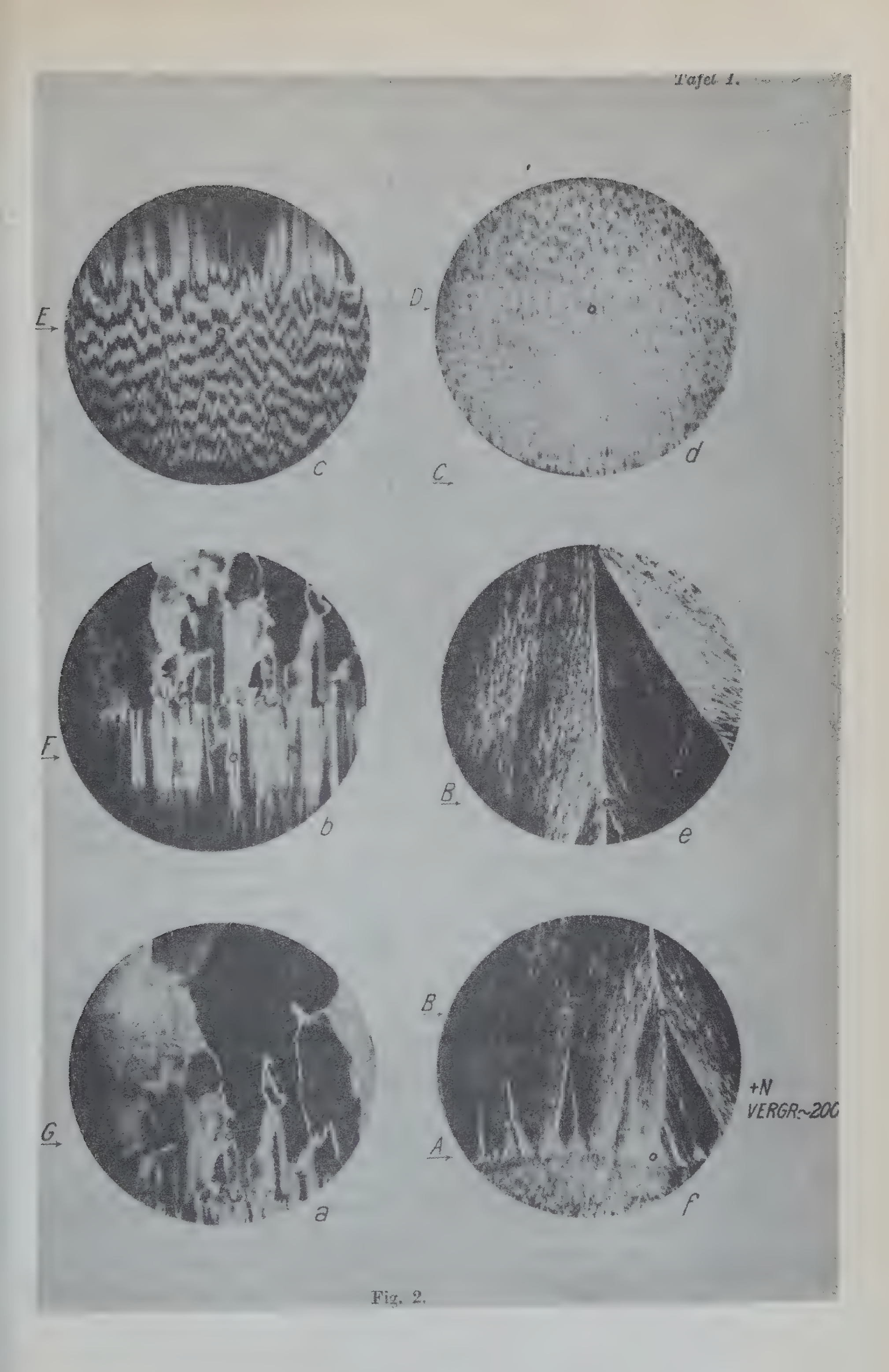
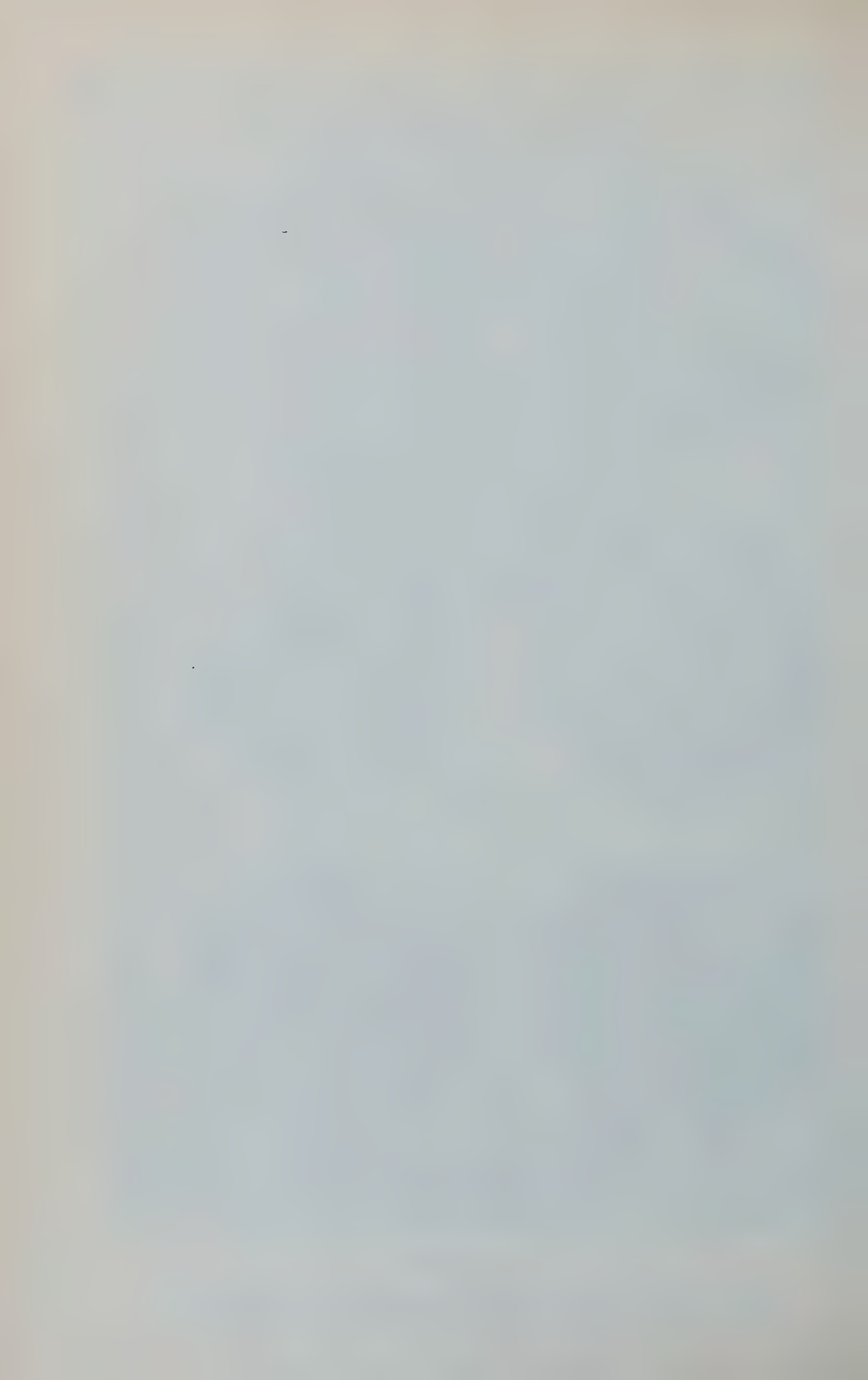


Fig. 2.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.



Bücherbesprechungen.

H. von Philipsborn: **Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen.** Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1933. Vorwort in deutscher und englischer Sprache. 310 S. Tabellen.

Das nützliche Werk enthält eine Tabelle der Molquotienten für gewichtsprozentische Mengen aller wichtigen Oxyde und vieler für Erz- und Salzmineralien wichtiger Metalle. Zur gewichtsprozentischen amerikanischen Gesteinsnormberechnung enthält es Tabellen zur Umrechnung von Molquotienten auf Gewichtsprozente der Normmineralien. In analoger Weise werden wichtige Salzmineralien behandelt. Mit mittleren spezifischen Gewichten werden die Volumenprodukte gesteinsbildender Mineralien gebildet, um die Umrechnung von Volumen- auf Gewichtsprozente zu erleichtern. In weiteren Tabellen wird die theoretische Zusammensetzung einzelner Mineralien oder Mischkristallglieder gewichtsprozentisch formuliert. Allen Berechnungen wurden die internationalen Atomgewichte 1932 zugrunde gelegt.

Der Hauptteil unterscheidet sich von den bei Gesteinsberechnungen üblichen Tabellen von Washington durch Verwendung genauer Atomgewichte und weit größeren Umfang der Berechnungen. Für Gesteinsanalysen spielt das genaue (nicht auf- oder abgerundete) Atomgewicht keine Rolle, wohl aber für Mineralanalysen exakter Ausführung. Läßt man die nötige Kritik walten, so schadet es natürlich nichts, auch bei Gesteinsanalysen mit genaueren Atomgewichten zu arbeiten; man darf dann nur nicht die Analysenfehlergrenzen und innere Variabilität übersehen. So ist es selbstverständlich, daß in Zukunft nach diesen in verdienstvoller Weise zusammengestellten Tabellen gearbeitet wird; sie werden in keinem mineralogischen Institut fehlen dürfen.

Zwei spezielle und eine allgemeine Bemerkung sollen dieser mühevollen und sehr brauchbaren Arbeit keinen Abbruch tun. Da Gesteinsberechnungen an sich häufiger sein werden als Berechnungen komplexer Mineralien, wäre es vorteilhafter gewesen, in einem ersten Abschnitt die normalen Komponenten der Gesteine in der einmal normierten Aufeinanderfolge zusammenzustellen. Man muß jetzt bei rein alphabetischer Reihenfolge viel zu viel blättern und sehr acht geben, daß man z. B. statt TiO_2 nicht die Tabelle für TiO oder Ti_2O_3 erwischt. Zweckmäßig wäre es auch gewesen, zu Beginn eines durch Horizontalstriche getrennten Abschnittes jeweilen die ersten Ziffern zu wiederholen (z. B. bei hohem Molekulargewicht, bei dem die Veränderung der Molquotienten eine geringe ist).

Die allgemeine Bemerkung betrifft die Frage, ob die gewichtsprozentische Formulierung der Normmineralien an sich günstig sei. Die in Vorbereitung befindliche Systematik metamorpher Gesteine hat zu dem Versuch gezwungen, normartige Mineralbestände molekularprozentisch auszudrücken. Das ist möglich ohne den Verzicht auf den Vergleich mit dem reellen Mineralbestand, verlangt jedoch andere tabellarische Formen.

Niggli.

Ergebnisse der technischen Röntgenkunde, hrsg. v. J. Eggert und E. Schiebold, Band III, Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Materie in Theorie und Praxis. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1933. VI und 211 S. Preis 17.—, Lw. 18.80 RM.

Das Buch enthält die 19 Vorträge der im Jahre 1932 von der Deutschen Gesellschaft für technische Röntgenkunde in Münster abgehaltenen Tagung. Die ersten 7 Vorträge (I. Teil) behandeln die »Theorie der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen und Materie«; die übrigen (II. Teil) beschreiben »neuere Apparaturen und Methoden der technischen Röntgenkunde«. Die Vorträge des I. Teiles, eingeleitet durch M. v. Laue, stehen durchweg auf einem hohen wissenschaftlichen Niveau und sind teilweise wohl sogar als Originalarbeiten zu werten. Beim Lesen bedauert man nur, daß lediglich die eine Seite der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen und Materie, die Zerstreuung, eingehend und erschöpfend behandelt wird, während die Absorption, die ja gerade für die technische Röntgenkunde von besonderer Bedeutung ist, nur einmal nebenbei Erwähnung findet. Die Vorträge des zweiten Teiles, eingeleitet durch J. Eggert und E. Schiebold, behandeln zum Teil apparative Neukonstruktionen, zum andern Teil neue technische Anwendungen der Röntgen- und γ-Strahlen. Wegen der Verschiedenheit der behandelten Einzelfragen kann hier nicht über jeden Vortrag referiert werden; wir müssen uns begnügen, festzustellen, daß nicht nur der Röntgentechniker, sondern auch der Physiker, Chemiker und Kristallograph vieles Interessante und Lesenswerte finden wird.

Das Buch ist vom Verlag durch klaren Druck und gute Reproduktionen vorzüglich ausgestattet worden.

F. Kirchner.

Druckfehlerberichtigung.

In der Arbeit von G. V. Helwig, »The Structure of Potassium Dithionate $K_2S_2O_6$« in Bd. 83, S. 485—492, dieser Zeitschrift, ist in der Formel S. 491, Zeile 8—9 von oben eine runde Klammer ausgelassen worden. Es muß heißen:

$$k = \frac{a \sin\theta}{2\mu}\left(\frac{\cos\theta}{\mu} + b\right) + e^{-\mu b \sec\theta}\left[a\,b\left(c - .75\,b\tan\theta - \frac{\sin\theta}{\mu}\right) - \frac{a\cos\theta\sin\theta}{2\mu^2}\right].$$

Zur Topologie parallelepipedischer Gitter.

Von

H. Heesch in Göttingen.

(Mit 37 Textfiguren.)

1. Für die Kristallographie ist die Kenntnis aller gitterhaften Einteilungen des dreidimensionalen Raumes in einfach zusammenhängende Polyeder (Zellen), bei denen jede Zelle durch eine topologische Abbildung in jede andere übergeführt werden kann, bei denen also alle Zellen gleichumgeben sind, von großer Bedeutung. Räumt man ein, daß das Symmetrieprinzip und das Prinzip der Nachbarn, der Koordination, zwei gleich bedeutsame Wurzeln der Kristallographie sind, so tritt die Lösung der soeben formulierten Frage für den (topologischen) Standpunkt der Nachbarn etwa in Parallele zu der Auffindung der 230 Raumgruppen durch Schoenflies für den Standpunkt der Symmetrien. Nur hätte das Ergebnis im topologischen Falle nicht so sehr den Charakter der Endgültigkeit, da man ja nur die Atomgitter als Verwirklichungen der Teilungen mit Gleichumgebenheit aller Zellen (diese sind die Wirkungsbereiche, deren Schwerpunkt mit dem Atomschwerpunkt zusammenfällt) wird in Anspruch nehmen können. Für die Molekülgitter wird man sofort die weitere Frage stellen nach den Möglichkeiten, den Raum in Polyeder einzuteilen, die unter dem Einfluß aller möglichen topologischen Abbildungen in 2, 3, ... Klassen äquivalenter Zellen zerfallen: d. h. bei denen jede Zelle nur in jede andere derselben Klasse durch eine Transformation der Teilung soll übergehen können. (Der ursprünglichen Frage kommt also die Klassenzahl der Zellen $K_z = 1$ zu.) Hier wird der Fall nur zweier Klassen von überragender Bedeutung sein, da er sich auf die Moleküle A_nB_m bezieht. Raumeinteilungen in zwei Klassen gleichumgebener einfach zusammenhängender Polyeder, also Teilungen mit $K_z = 2$, werden wir auch »Zweiteilungen« nennen.

Um einen vorläufigen Einblick in die Vorkommnisse bei solchen Zweiteilungen zu gewinnen, muß man sich auf ein beispielhaftes Umschauen beschränken, da ja das Problem $K_z = 1$ ungelöst ist. Ich habe ein einfaches, aber typisches Beispiel herausgewählt: Unter den Zweiteilungen werden sich insbesondere auch Teilungen finden, die dadurch

aus einer Teilung $K_z = 1$ gewonnen werden können, daß man die an sich gleichwertigen Zellen einer bestimmten Teilung auf alle möglichen Arten als zu zwei verschiedenen Klassen gehörig auffaßt. Dies habe ich für den Fall durchgeführt, daß als Ausgangsteilung die gewöhnliche parallelepipedische Raumteilung zugrunde liegt, die gewiß $K_z = 1$ hat. Die höchstsymmetrische Verwirklichung davon ist das einfache Würfelgitter. Da die Rechnungen rein topologischen Charakters sind, so gelten die Resultate für jedes Gitter, das durch stetige Deformation aus dem einfachen durch Würfel realisierten Würfelgitter hervorgeht. Der leichteren Anschaulichkeit wegen wird man sich stets den höchstsymmetrischen Fall einer metrischen Verwirklichung vorstellen. Dies hat auch den Vorteil, daß man mit ihm alle möglichen Raumgruppen in der Hand hat, in denen ein Kristall, der die Koordinationsverhältnisse einer solchen Teilung hat, kristallisieren kann: es sind die Untergruppen der betreffenden Gruppe im Gitter Γ_c.

Die Würfel der beiden verschiedenen Klassen kann man sich etwa durch Farben unterschieden denken. Das Resultat ist dieses: Die Würfelteilung spaltet in 24 Teilungen auf, bei denen die Würfel in zwei Klassen gleichwertiger zerfallen.

Alle Würfel derselben Klasse sollen gleichumgeben sein. Zur Umgebung eines Würfels im Würfelgitter gehören nun 6 über die Flächen berührende Nachbarn, 12 Überkantnachbarn und 8 Überecknachbarn; d. h. es treten immer 27 Würfel, einen Würfel der Kantenlänge 3 bildend, zu der Nachbarschaftsfigur des in der Mitte liegenden Würfels zusammen. Alle Würfel, die mit dem Ausgangswürfel irgendwelche Stücke (d. h. Flächen, Kanten oder Ecken) gemeinsam haben, wird man füglich zu seiner Nachbarschaft rechnen wollen. Genau alle diese Würfel sind aber auch in der soeben gekennzeichneten Nachbarschaftsfigur enthalten. Für jede der 24 Zweiteilungen des Resultats geben wir daher diesen größeren Würfel der Kantenlänge 3 an, den wir nach einer willkürlichen der drei Koordinatenrichtungen in drei Schichten zerlegen. Diese nennen wir (auch in den Figuren) die 0., 1. und 2. Schicht. Durch Angabe dieses Nachbarschaftswürfels für je einen Würfel beider Klassen ist die zugehörige Raumteilung eindeutig charakterisiert. Der zu benachbarende Würfel ist also stets der Mittelwürfel der 1. Schicht. Die Figuren 19a, 20a, 25a und 33a sind Beispiele perspektivischer Bilder für die Teilungen mit den Nachbarschaftsfiguren 19, 20, 25 und 33.

Zuerst fragen wir, wie die Würfel hinsichtlich ihrer flächenhaften Nachbarn umgeben werden können. Erst von diesen Möglichkeiten aus leiten wir die einzelnen 24 Zweiteilungen her. Beides unter Ziffer 3.

2. Ebenes Analogon. Als Vorübung und wegen der engen sachlichen Beziehungen wollen wir zuvor dieselbe Frage für die Ebene behandeln, wo wir als Teilung $K_z = 1$ das durch Quadrate verwirklichte quadratische Gitter zugrunde legen. Ein Quadrat ist überkant wie übereck mit je vier weiteren inzident; man wird auf einer ersten Diskussionsstufe das Augenmerk nur auf die Überkantnachbarn lenken. Wir führen dabei die Nachbarnzahl ν ein, die angibt, wieviel Quadrate derselben Klasse ein jedes Quadrat der einen Klasse überkant berühren. Dieselbe Zahl der klasseneigenen Überkantnachbarn für die andere Klasse nennen wir μ. Es sind alle Fälle der Umgebung der einen Klasse mit allen Fällen für die andere zu kombinieren. Für jede Klasse gibt es folgende Möglichkeiten: 1. $\nu = 0$, 2. $\nu = 1$, 3. u. 4. $\nu = 2$. Hier sind nämlich die Fälle zu unterscheiden, daß die beiden Nachbarn einer Klasse einander gegenüber oder gewinkelt liegen. 5. $\nu = 3$.

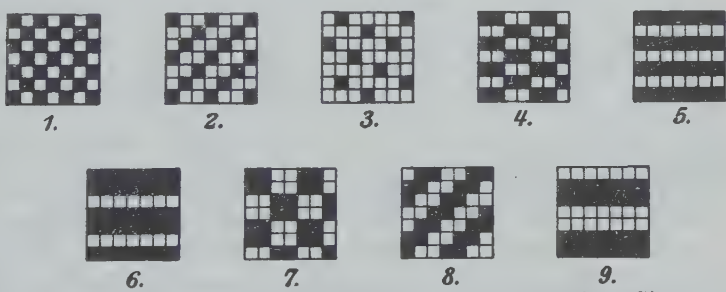


Fig. 1—9. Die neun Ebenenzweiteilungen des viereckigen Gitters.

Die Kombination $\nu = 0$ mit $\mu = 0$ gibt das Schachbrett (Teilung E_1, Fig. 1). $\nu = 0$ mit $\mu = 1$ oder $\mu = 2$ im ersten Falle führt sofort zu einem Quadrat, das notwendig eine dritte Umgebung hat, also keiner Teilung der Klassenzahl der Zellen $K_z = 2$ angehören kann. $\nu = 0$ mit $\mu = 2$ bei gewinkelten Nachbarn führt zu einer Teilung E_2 (Fig. 2): Ein diagonal verlaufendes Band von Quadraten der ersten Klasse wird beidseitig flankiert von zwei Diagonalbändern der andern Klasse, worauf dann wieder eines der ersten Klasse folgt usw. Bei der Teilung E_3 (Fig. 3), $\nu = 0$ mit $\mu = 3$ gehen die Quadrate der einen Klasse aus einem willkürlich gewählten durch die Hälfte aller von ihm aus möglichen Rösselsprünge hervor.

$\nu = 1$ kann überhaupt nur mit $\mu = 1$ kombinieren, da $\nu = 1$ Inseln der Ausdehnung $2 \cdot 1$ bedeutet. Diese Inseln haben in ihrer Breit- und Schmalseite zwei topologisch verschiedene Berührungsflächen frei, die breitseitigen in der doppelten Anzahl. Es muß also jedes Quadrat der

andern Klasse wegen deren Gleichwertigkeit zweimal breitseit und einmal querseit berühren, was $\mu = 1$ erfordert. Diese Teilung E_4 (Fig. 4) entsteht aus dem Schachbrett durch Halbierung sämtlicher Quadrate in einer kantenparallelen Orientierung durch unbegrenzte Geraden.

$\nu = 2$ mit gegenüberliegenden Nachbarn kombiniert nur mit demselben μ oder mit $\mu = 3$. Im ersten Falle besteht die Teilung E_5 (Fig. 5), aus stets abwechselnden weißen und schwarzen Bändern gleicher, im letzteren, E_6 (Fig. 6), ungleicher Breite.

$\nu = 2$ mit gewinkelten Nachbarn hat mehrere Möglichkeiten der Fortsetzung: entweder kann der nächste Winkel nach derselben oder nach der anderen Seite gehen. Im ersten Falle bilden die Quadrate einer Klasse Blöcke der Länge und Breite 2, die völlig mit Quadraten der andern Klasse zu umgeben sind. Nur der Fall, in dem die Zellen dieser Klasse dieselben Blöcke bilden, führt zu einer Teilung (E_7, Fig. 7), die den Anblick des Schachbretts vortäuscht. Wechselt aber der zweite Winkel das Vorzeichen, so müssen die Quadrate einer Klasse notwendig Zickzack-bänder bilden. Dieser Fall kombiniert nur mit der gleichen Nachbarschaft unter den Zellen der zweiten Klasse (E_8, Fig. 8).

Schließlich gehört noch zu $\nu = \mu = 3$ eine Teilung. Je zwei kantenparallele Bänder der Breite 1 wechseln mit ebensolchen ab (E_9, Fig. 9).

Es gibt also neun Teilungen der quadratischen Ebenenteilung in zwei Klassen topologisch äquivalenter Quadrate, E_1 bis E_9. Daraus können wir sofort für den Raum sagen: Unter den gesuchten Zweiteilungen des Würfelgitters müssen die neun Zylinder vorkommen, die sich durch senkrechtes Übereinanderschichten einer jeden der neun Ebenenteilungen ergeben (wobei die Quadrate als Würfel umzudeuten sind). Allgemein werden uns die Ebenenteilungen zur Erleichterung der Beschreibung der Verhältnisse im Raum dienen.

3. Lösung der räumlichen Aufgabe. Wir haben hier statt der fünf ebenen Fälle neun Möglichkeiten, einen Würfel im Würfelgitter durch Flächen an gleichwertige Nachbarn anzuschließen: 1. $\nu = 0$; 2. $\nu = 1$; 3. zwei Nachbarn berühren in gegenüberliegenden Flächen; wir schreiben $\nu = 2_l$, wobei der Index l linear bedeutet, da die Fortsetzung dieser Umgebung eines Würfels einen linearen Turm von Würfeln liefert. 4. $\nu = 2_p$ (p = plan). Die beiden Nachbarwürfel haben eine Kante gemein. 5. $\nu = 3_p$, drei berührende Würfel, so daß ein Paar Gegenseiten freibleibt. 6. $\nu = 3_r$ (r = räumlich), drei berührende Würfel mit gemeinsamer Ecke. 7. $\nu = 4_p$, vier berührende Würfel, die mit dem Ausgangswürfel zusammen auf eine Platte gestellt werden können oder: die

ein Paar Gegenflächen freilassen. 8. $\nu = 4_r$, die beiden freien Flächen haben eine Kante gemeinsam. 9. $\nu = 5$.

Die geometrisch-anschauliche Kombinationsmethode, der wir diese Fälle unterwerfen wollen, ist topologischen Charakters. Doch denken wir immer an den alle metrischen Fälle in gruppentheoretischer Hinsicht umfassenden Fall der Verwirklichung durch kongruente Würfel, obschon Größe und Form der Zelle stets wechseln dürfte, ohne das Vorliegen der Teilung zu gefährden. Auch die Würfel der beiden Klassen sollen als kongruent angesehen werden, damit die etwaige »Verteilungssymmetrie« beider Klassen ohne weiteres abgelesen werden kann. Wir geben für jede Zweiteilung die zu dieser höchstsymmetrischen Verwirklichung gehörige Raumgruppe an.

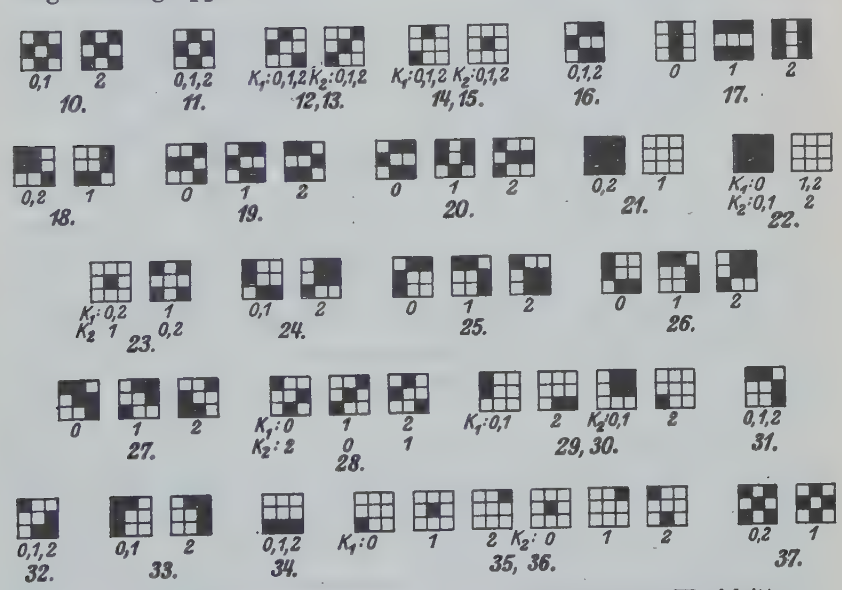


Fig. 10—37. Nachbarschaftsfiguren zu den Zweiteilungen des Würfelgitters.

Wir werden hier nicht wie im ebenen Fall die hier $\binom{9}{2} = 45$ Kombinationen der Reihe nach durchgehen, sondern die Kombinationen so auszuwählen versuchen, daß sogleich eine möglichst große Zahl weiterer Kombinationen miterledigt ist. Wir bemerken zuerst, daß der Fall $\nu = 1$ nur mit $\mu = 1$ kombinieren kann (vgl. die entsprechende ebene Überlegung!). Fig. 10. Die Raumgruppe ist $D_{4h}i\mu\mu\mu$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{17}$). Als Gruppe des vierdimensionalen Raumes, d. h. unter Berücksichtigung der Symmetrien, bei denen zugleich die Würfel der beiden Klassen permutiert

werden (Verteilungssymmetrie), ist die Teilung auch holoedrisch, also eine Hyperholoedrie im Sinne von Z. Krist. 73, 325 ff. Sie kristallisiert in der vierdimensionalen Klasse $\mathfrak{d}_{4h}$ bei voller Verteilungssymmetrie.

$\nu = 2_l$ ergibt zylindrische Türme, Fäden, so daß nur zylindrische Teilungen resultieren können. Es gibt drei zugehörige Zylinder: $\mu = 2_l$ gibt den Zylinder über dem Schachbrett E_1, Raumgruppe $D_{4h}p\mu\mu\mu$ ($\mathfrak{D}_{4h}^1$) mit voller Verteilungssymmetrie $\mathfrak{d}_{4h}$ (Fig. 11). Für $\mu = 4_r$ gibt es den Zylinder über E_2 mit der Raumgruppe $D_{2h}c\mu\mu\mu$ ($\mathfrak{V}_h^{19}$). In den bisherigen verteilungssymmetrischen Fällen genügte es, nur für den Würfel einer Klasse die Nachbarschaftsfigur anzugeben, da die für die andere Klasse durch Vertauschung der Farben daraus gewonnen werden konnte. Hier liegt keine Verteilungssymmetrie vor, schon wegen des verschiedenen Mengenverhältnisses 1:2 beider Klassen, daher die beiden Figuren 12 und 13, je eine für jede Klasse. Schließlich haben wir für $\mu = 5$ den Zylinder über E_3 mit der Raumgruppe $C_{4h}p\mu 1$ ($\mathfrak{C}_{4h}^1$), Fig. 14 u. 15, bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:4.

$\nu = 3_p$ hat zwei ungleichwertige Berührungsflächen, zwei der einen und eine der anderen Art. Daher muß die Anzahl der für die andere Würfelklasse freien Flächen, $6 - \mu$, durch 3 teilbar sein. Also kommen nur $\mu = 0$ oder $\mu = 3$ in Frage. $\mu = 0$ führt sofort zu einem Widerspruch zu der Forderung $\nu = 3_p$, ebenso $\mu = 3_r$. Bleibt nur $\mu = 3_p$. Dieser Fall führt zu zwei Teilungen: dem Zylinder über E_4, Raumgruppe $D_{2h}c\mu\mu\mu$ ($\mathfrak{V}_h^{19}$) mit Verteilungssymmetrie $\mathfrak{d}_h$ (Fig. 16), und einer Teilung, die durch vierzählige Schrauben aus E_5 entsteht, $D_{4h}i\alpha\mu\delta$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{19}$), $\mathfrak{d}_{4h}$, Fig. 17.

$\nu = 2_p$ hat 6 Fortsetzungsmöglichkeiten innerhalb der einen ersten Klasse, je nach dem Anschluß der gewinkelten Lage für jeden der beiden Nachbarwürfel. Zunächst gibt es die ebene Insel von 4 Würfeln, die nur mit derselben Nachbarfigur auch für die andere Klasse kombiniert; $D_{4h}i\mu\mu\mu$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{17}$), $\mathfrak{d}_{4h}$, Fig. 18. Zweitens eine räumliche Insel von 6 Würfeln, die aus einem Würfelblock von $8 = 2 \cdot 2 \cdot 2$ Würfeln durch Wegnehmen zweier raumdiagonal einander gegenüberliegender Würfel entsteht. Diese Insel kann nicht durch eine einzige weitere Klasse topologisch äquivalenter Würfel zu einer Teilung fortgesetzt werden. Drittens haben wir das ebene Zickzackband, dem wir schon bei E_2 oder besonders bei E_8 begegneten. Es gibt dafür genau eine Teilung mit demselben μ, die in der Raumgruppe $D_{2h}c\mu\gamma\mu$ ($\mathfrak{V}_h^{17}$), $\mathfrak{d}_h$ (Fig. 19 und 19a), kristallisiert. Viertens kann $\nu = 2_p$ das räumliche Band bilden oder die Würfeldiagonalschraube der Zähligkeit 3, die ebenfalls nicht zu Teilungen führt. Fünftens gibt es eine vierzählige Schraube in der Richtung einer Würfelkante

des Ausgangsgitters, bei der dann die begrenzenden Würfel der anderen Klasse notwendig dieselbe Schraube mit um π verschobener Phase bei gleicher Achse bilden. Die Teilung hat $D_{4h}i\alpha\beta\delta$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{20}$), $\mathfrak{d}_{4h}$, Fig. 20 und 20a. Sechstens gibt es noch ein Band, bei dem je drei aufeinander folgende Würfel einen Winkel bilden, dessen Ebene senkrecht zu denen steht, die zu den anschließenden Winkeln (deren Ebenen einander parallel sind) gehören. Doch führt das Band zu keiner Zweiteilung. Der Fall $\nu = 2_p$ kombiniert also nur mit demselben μ, und zwar auf 3 Arten.

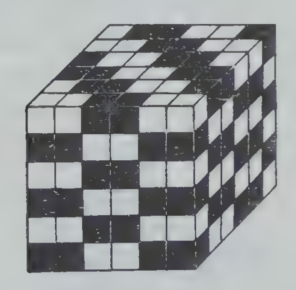



Fig. 19a.

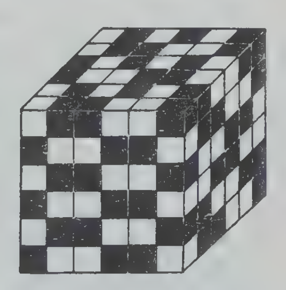


Fig. 20a.

$\nu = 4_p$ hat vier gleichwertige Nachbarn, deren Mittelpunkte in einer Ebene E liegen. Die Ebene, in der die vier Mittelpunkte der Nachbarwürfel für einen dieser Nachbarn liegen, kann wieder E sein oder senkrecht zu E liegen. Im ersten Falle ist sofort eine ganze Platte durch Würfel derselben Klasse ausgefüllt. Und es gibt nur die beiden Möglichkeiten, daß diese Platte mit einer ($\mu = 4_p$) oder zwei ($\mu = 5$) Platten der anderen Klasse abwechselt. Beide Teilungen sind Zylinder, nämlich über den Ebenenteilungen E_5 und E_6; die Raumgruppe beider ist $D_{4h}p\mu\mu\mu$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{1}$), die erste hat Verteilungssymmetrie $\mathfrak{d}_{4h}$, Fig. 21 u. 22. (Die Umgebung der Würfel der 2. Klasse entsteht in letzterer wie in weiteren nicht verteilungssymmetrischen Teilungen durch bloßes Permutieren der Schichtnummern aus der der 1. Klasse. K_1 und K_2 in den Figuren bezeichnen die beiden Klassen.) Im zweiten Falle ist notwendig $\mu = 0$. Die interessante Teilung ist kubisch innenzentriert, $O_h i\mu\mu$ ($\mathfrak{O}_h^9$), Fig. 23.

$\nu = 3_r$ kombiniert mit sich selbst auf vier Arten. Zunächst kann man Würfelblöcke der Kantenlänge 2 nach Art des Kochsalzgitters zusammenstellen, $O_h f\mu\mu$ ($\mathfrak{O}_h^5$), Fig. 24, $\mathfrak{o}_h$. Eine andere entsteht aus dem »vierfachen Schachbrett« E_7 durch Translation der ganzen Schicht in flächendiagonaler Richtung, $D_{2h}c\mu\gamma\mu$ ($\mathfrak{D}_{2h}^{17}$), $\mathfrak{d}_h$, Fig. 25 und 25a. Eine dritte entsteht aus derselben Teilung E_7 durch Schraubung, $D_{4h}\alpha\mu\delta$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{19}$), $\mathfrak{d}_{4h}$, Fig. 26. Schließlich gibt es noch eine Teilung, bei der in würfeldia-

gonaler Richtung zwei Belegungen der einen Klasse mit zweien der anderen abwechseln, $D_{3d}r\mu 1$ ($\mathfrak{D}_{3d}^{5}$), $\mathfrak{d}_{3d}$, Fig. 27. — Ferner kombiniert $\nu = 3_r$ mit $\mu = 0$ in einer Teilung der Raumgruppe $D_{3d}r\mu 1$ ($\mathfrak{D}_{3d}^{5}$), Fig. 28, bei der in würfeldiagonaler Richtung zwei Schichten der einen Klasse mit nur einer der anderen abwechseln. Auch mit $\mu = 5$ kombiniert, ergibt $\nu = 3_r$ eine Teilung, die aus derjenigen von $\nu = 4_p$ mit $\mu = 0$ dadurch entsteht, daß Würfel durch Achterblock ersetzt wird, $O_h i\mu\mu$ ($\mathfrak{O}_h^9$), Fig. 29 u. 30.

$\nu = 4_r$ kombiniert mit sich selbst, $\mu = 4_r$, auf drei Arten. Zuerst gibt es den Zylinder über dem »vierfachen Schachbrett« E_7, $D_{4h}p\mu\mu\mu$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{1}$), $\mathfrak{d}_{4h}$, Fig. 31. Zweitens hat der Zylinder über E_8 diese Nachbarschaftsverhältnisse, $D_{2h}p\mu\mu a$ ($\mathfrak{B}_h^5$), $\mathfrak{d}_h$, Fig. 32. Drittens führt eine Schraubung der Platte E_9 zu einer Teilung dieser Art, $D_{4h}ia\mu\delta$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{19}$), $\mathfrak{d}_{4h}$, Fig. 33 und 33a.

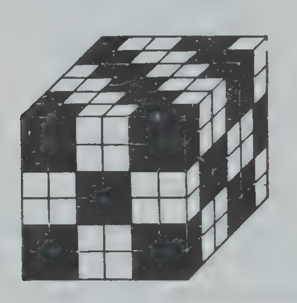



Fig. 25a.

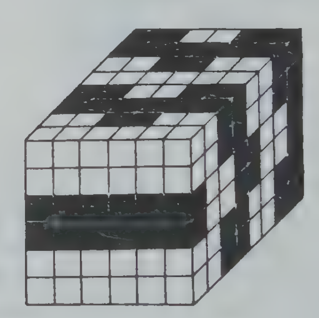


Fig. 33a.

$\nu = 5$ kombiniert eindeutig mit sich selbst zu dem Zylinder über der Platte E_9, $D_{4h}p\mu\mu\mu$ ($\mathfrak{D}_{4h}^{1}$), $\mathfrak{d}_{4h}$, Fig. 34. Außerdem, und dies ist die schönste der Zweiteilungen, kombiniert $\nu = 5$ mit $\mu = 0$: in würfeldiagonaler Richtung laufen Würfel der einen Klasse, völlig umgeben von Würfeln der andern. Das Mengenverhältnis ist 1:6. Der nach den Translationsrichtungen des Ausgangsgitters genommene Elementarwürfel in orthokubischen Achsen enthält $343 = 7 \cdot 7 \cdot 7$ Würfel und ist 49fach primitiv, enthält 49 elementare Rhomboeder. Parallel zu den Ausgangsgitterachsen können wir Säulen herausgreifen (lineare Türme) des Querschnitts $1 \cdot 1$. Es wechseln darin sechs aufeinanderfolgende Würfel einer Klasse mit einem siebenten ab, der zur zweiten Klasse gehört. Innerhalb eines solchen linearen Turmes gibt es also drei inäquivalente Lagen für die Würfel der ersten Klasse, nämlich: den siebenten zu berühren, durch einen, schließlich durch zwei klasseneigene Würfel von ihm getrennt zu sein. Jeder Würfel steht in der Zweiteilung aber im Schnitt-

punkt von drei aufeinander senkrechten Türmen zugleich und hat in jedem davon eine andere Lage, so daß doch alle Würfel der zahlreicheren Klasse noch gleichwertig werden. Die Raumgruppe ist $S_6 r$ ($\mathfrak{C}_{3i}^2$), Fig. 35 und 36.

Jetzt fehlt nur noch die eine Kombination $\nu = 0$ mit $\mu = 0$, zu der eindeutig die Raumerfüllung des Kochsalzes gehört, $O_h f \mu\mu$ ($\mathfrak{D}_h^5$), $\mathfrak{o}_h$, Fig. 37.

Die 24 erhaltenen Zweiteilungen des Würfelgitters stellen wir in folgenden Tabellen zusammen:

Tabelle I.

μ \ ν	0	1	2_l	2_p	3_p	3_r	4_p	4_r	5
0	1					1	1		1
1		1							
2_l			1					1	1
2_p				3					
3_p					2				
3_r	1					4			1
4_p	1						1		1
4_r			1					3	
5	1		1			1	1		1

Tabelle II.

Klasse	Gitter	Zylinder	Raumgruppen	Stöchiometrische Verhältnisse
O_h	Γ_c'		$2\,\underline{O_h^9}$	2 mal 1:1
	Γ_c''		$2\,O_h^9$	2 mal 1:3
D_{3d}	Γ_{rh}		$\underline{D_{3d}^5}$, D_{3d}^5	1:1 u. 1:2
C_{3i}	Γ_{rh}		C_{3i}^2	1:6
D_{4h}	Γ_q	5	$4\,\underline{D_{4h}^1}$, D_{4h}^1	4 mal 1:1, 1 mal 1:2
	Γ_q'		$2\,\underline{D_{4h}^{17}}$, $3\,\underline{D_{4h}^{19}}$, $\underline{D_{4h}^{20}}$	6 mal 1:1
C_{4h}	Γ_q	1	C_{4h}^1	1:4
D_{2h}	Γ_o	1	$\underline{V_h^5}$	1:1
	Γ_o'	2	$\underline{V_h^{19}}$, V_h^{19}	1:1 u. 1:2
			$2\,\underline{V_h^{17}}$	2 mal 1:1

In den verteilungssymmetrischen Fällen ist das Raumgruppensymbol unterstrichen.

Tabelle III.

Das Mengenverhältnis beträgt

1 : 1 für die 17 verteilungssymmetrischen Teilungen
1 : 2 für die 3 Kombin. $(0, 3_r)$, $(2_l, 3_r)$ und $(4_p, 5)$ aus Tabelle I
1 : 3 für die 2 Kombin. $(0, 4_p)$, $(3_r, 5)$ aus Tabelle I
1 : 4 für die 1 Kombin. $(2_l, 5)$ aus Tabelle I
1 : 6 für die 1 Kombin. $(0, 5)$ aus Tabelle I.

4. Die hergeleitete Gesamtheit stellt eine verschwindende Anzahl unter den Möglichkeiten dar, die es für die Wirkungsbereiche der Moleküle in Gittern der Form $A_n B_m$ gibt. Die allgemeinen Züge, die sich in den 24 Teilungen kundtun, dürfen wir aber als durchaus typisch betrachten, wie ein Vergleich mit zahlreichen anderen derartigen Zweiteilungen zeigt, die einzeln bekannt sind. Wir heben folgendes hervor:

Relativ zur Symmetrie des Ausgangsgitters $K_z = 1$ treten in diesen Teilungen nur Holoedrien auf, d. h. Raumgruppen, die die Inversion C_i enthalten, wenn nur für das ursprüngliche Gitter eine metrische Realisierung mit C_i gewählt war. Es fällt das Überwiegen zentrierter Raumgruppen auf: 17 Teilungen kristallisieren in zentrierten Gittern, 7 nicht. (Auch bei nichtmetrischer Realisierung würde das von den dann vorhandenen Gruppen topologischer Abbildungen einer Zweiteilung in sich gelten.) Es ist eigentümlich, daß die Bedingung der Anzahlgleichheit der Nachbarn, $\nu = \mu$, hinreicht, um volle Verteilungssymmetrie zu bekommen. Dies ist für 17 Teilungen (die nichts mit den vorigen 17 zu tun haben) der Fall (in Tab. II unterstrichen). Es gibt keine Teilungen mit gleicher Nachbarnzahl beider Würfelklassen, bei denen diese verschiedene Nachbarfiguren hätten. In diesen Tatsachen erblicken wir topologische Gründe für das verschieden häufige Auftreten der Raumgruppen in der Natur.

Herrn Schmielau jr. von der Firma Johannssen und Schmielau in Kiel danke ich für freundliche Überlassung von Material für die Modelle, die ich mir zur Unterstützung der Anschauung aufbaute.

Kiel, 30. August 1932.

Eingegangen den 7. Februar 1933.

The Crystal Structure of Nacrite and a Comparison of Certain Optical Properties of the Kaolin Group with its Structures.

By

John W. Gruner, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

(With 3 figures.)

Introduction.

After the determination of the kaolinite[1]) and dickite structures[2]), the writer began on the investigation of nacrite which is a member of the kaolin group and intimately related to the two minerals[3]). Two nacrite specimens were kindly furnished by Dr. C. S. Ross of the U. S. Geological Survey. The sample from Brand, Saxony was used for the structure determination. Its chemical composition is as follows[4]):

SiO_2	44.75
Al_2O_3	39.48
Fe_2O_3	.53
MgO	.19
CaO	.13
H_2O'	.61
H_2O	14.40
	100.09
$SiO_2 : Al_2O_3$	192 : 100.

The mineral is further described by Ross and Kerr:

"Radial groups of crystals are characteristic, and triplet groups united on the (110) faces are common. The optical properties are as follows: Crystal system monoclinic. Orientation of the axial plane, normal to plane of symmetry. The

1) J. W. Gruner, Z. Krist. 83, 75. 1932.

2) J. W. Gruner, Z. Krist. 83, 394. 1932.

3) C. S. Ross, and P. F. Kerr, The kaolin minerals, U. S. Geol. Surv., Prof. Pap. 165 E, 151—180. 1931.

4) Ross and Kerr, Op. cit. pp. 157/58.

b axis = obtuse bisectrix Z. X = acute bisectrix Bx_a, inclined 10° to the normal to c (001); sign of inclination not determined. The extinction on b (010) is therefore 10°; . . . . . . The indices of refraction are $\alpha = 1.557$, $\beta = 1.562$, $\gamma = 1.563$. Birefringence 0.006. $2V = 40° \pm 5$; $2E = 70°$. Dispersion $\varrho > v$. Optical character negative."

The basal cleavage of the mineral is perfect. Some of the crystals have pseudohexagonal outlines.

Table I.
Powder diagram of nacrite from Brand, Saxony.
$CuK\alpha = 1.537$ Å. Radius of camera 57.3 mm.

No.	Film mm	Θ	d	I	Indices
1	24.9	6° 14′	7.078	10	004
2	36.1	9 02	4.895	1	021β, 020β, $11\bar{1}$β
3	40.2	10 03	4.404	8	021, 020, $11\bar{1}$
4	42.9	10 44	4.126	3	$11\bar{3}$
5	45.1	11 17	3.928	2 broad	008β, 113, 023
6	49.6	12 24	3.579	9	008
7	51.6	12 54	3.442	1 broad	115 (and possibly quartz)
8	58.5	14 38	3.042	1 broad	$11\bar{7}$?
9	66.4	16 36	2.690	1—2	β of 134, $13\bar{4}$, $20\bar{4}$
10	70.5	17 38	2.537	1 broad	131, $13\bar{2}$, 130, $20\bar{2}$, 200
11	74.1	18 32	2.418	10	134, $13\bar{4}$, $20\bar{4}$
12	74.9	18 44	2.393	1—2	0012, 204
13	77.4	19 21	2.319	1 indistinct	(dickite $13\bar{3}$, 202)
14	79.4	19 51	2.263	0.5—1 broad	136, $13\bar{6}$, $20\bar{6}$
15	87.2	21 48	2.069	1 very broad	208, 138, $13\bar{8}$, $20\bar{8}$
16	95.3	23 50	1.902	2—3 very broad	2010, 1310, $13\bar{10}$, $20\bar{10}$
17	101.4	25 21	1.795	1	0016
18	104.6	26 09	1.744	0.5—1 broad	1312, $13\bar{12}$
19	109.2	27 18	1.675	2 indistinct	many planes
20	111.1	27 47	1.649	2	β of 060, 330, $13\bar{16}$, $20\bar{16}$
21	113.6	28 24	1.616	2 broad	$13\bar{14}$, $20\bar{14}$
22	116.2	29 03	1.583	1	2014, 1314
23	124.5	31 08	1.486	8	0,60, 330, $13\bar{16}$, $20\bar{16}$
24	127.5	31 53	1.455	4 broad	334, 2016, 064, 1316, $33\bar{4}$
25	129.7	32 25	1.434	0.5—1	0020
26	137.8	34 27	1.358	1—2 very broad	338, $13\bar{18}$, $20\bar{18}$, $33\bar{8}$
27	143.1	35 47	1.314	0.5	several planes and dickite
28	147.1	36 46	1.284	1	$33\bar{12}$
29	149.9	37 28	1.263	3	$13\bar{20}$, 0612, $20\bar{20}$
30	154.7	38 41	1.230	2 very broad	2020, 1320
31	158.0	39 30	1.208	0.5—1	
32	160.1	40 01	1.195	1	0024

Nacrite from St. Peters Dome, Pikes Peak district, Colorado, gives the same X-ray pattern as nacrite from Brand but in addition, some lines are present which agree perfectly with the strongest lines of dickite. It is concluded, therefore, that from 15 to 30 percent of dickite is admixted with nacrite from St. Peters Dome. The larger optic angle (close to 90°) and greater inclination of the optic plane corroborate this conclusion. Even the nacrite from Brand shows a few weak lines most probably due to dickite (see Table I).

X-ray data.

The only method for the very imperfect crystal aggregates of nacrite is the powder method. About half a dozen powder diagrams of the two nacrites were made with *Cu* und *Fe* radiation. The samples were put into glass tubes or mounted on silk thread with collodion. They were about 0.6 mm. in diameter. The radius of the circular camera was 57.3 mm. Table I contains the data of nacrite in a glass tube. The numbers in the second column are the distances between the outer edges of corresponding lines on opposite sides of the zero beam. The thickness of the specimen has been substracted.

Most lines (the basal reflections excepted) are not so sharp as in dickite and kaolinite. Each broad line evidently originates from more than one plane. Such a line increases in intensity from its sharp outer edge toward its center more than is commonly observed. Line No. 8 from 3.04 Å to about 3.20 Å in width does not seem to belong to nacrite. It also occurs in dickite and kaolinite, but it did not fit in any of these structures. It must be due to some "impurity" common to all kaolin minerals.

Interpretation of data.

The structure analysis of nacrite follows the same lines of reasoning as that of kaolinite and dickite[1]). It is, however, much more tedious since more possible structures exist. The basal reflections of nacrite are practically identical with those of dickite and kaolinite. Therefore, the mineral is built up of the same kind of sheets $(OH)_8Al_4Si_4O_{10}$, stacked also in the same order. The thickness of each sheet is very close to 7.16 Å. Since the mineral is monoclinic hemihedral, C_s^3 and C_s^4 are the only possible space groups. The very strong reflection at 1.486 Å (060 and 330) is characteristic of layer structures of the kaolin group and fixes the length of b_0 as close to 8.93 Å. The length of a_0 must be close

1) J. W. Gruner, Op. cit.

to 5.15 Å if the mineral is hexagonal in outline on its base (001). Values between 5.10 and 5.18 were tried. The best value seems to be 5.16 Å.

As in kaolinite and dickite the planes 13 l and 20 l (in which l could be odd or even) should be of great importance in reflecting power. A number of tables were prepared showing the d values of these planes for β angles from 90° to 110°. The height of the unit cell was assumed to be one, two or four sheets respectively. In this way the d values of the films could be compared with possible unit cells. Corresponding shifts of sheets over one another in the directions of the a and b axes were tried. Space does not permit the enumeration of all combinations. It can be demonstrated now that in nacrite layers cannot be superimposed in such a way as was done for the other minerals. The planes of symmetry of individual layers cannot intersect at angles of 120° nor be parallel to each other, unless each layer is rotated 180° in its own plane with respect to its nearest neighbors. If this is not done very strong theoretical reflections will appear in at least two of the five regions, 2.20—2.29 Å, 2.14—2.20 Å, 1.69—1.79 Å, 1.50—1.54 Å, and 1.40—1.44 Å. This is true regardless of other shifts along the a or b axes. When this was realized the stacking was tried in the fashion indicated in Fig. 1 and 2. With the layers in these positions a large number of shifts were tried and intensities tabulated corresponding to the tables of the β angles. The shifts along the b axis can be only in "steps" of $\frac{\pi}{3} \times b_0$ (or close to this value). Otherwise the characteristic reflection at 1.486 Å would become weak or disappear entirely. The shifts along the a axis need to be tried only to $\pi \times a_0$. This corresponds to a β angle to about 109°45′. A greater shift produces repetition.

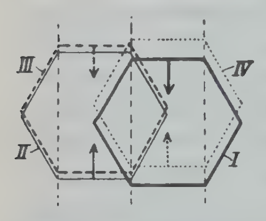


Fig. 1. The shifts of the four layers in nacrite when seen in a direction normal to the base (001). The dotted lines are glide planes of symmetry of C_s^4.

The best agreement with the X-ray data is obtained with an angle of 91°30′ to 92°00 degrees. The value 91°43′ is chosen here because it corresponds to a shift of $\frac{\pi}{12} \times a_0$ which is a simple fraction of the shift in dickite $\left(\frac{\pi}{3}\right)$ as well as that in kaolinite $\left(\frac{\pi}{2}\right)$. The unit cell of nacrite then has the following dimensions: $a_0 = 5.16$ Å, $b_0 = 8.93$ Å, $c_0 = 28.66$ Å, $\beta = 91°43'$. In Table II all the possible planes with d values greater than 2.44 Å are listed. From 2.44 Å to 1.19 Å only planes of considerable reflective power are tabulated.

Table II.

Theoretical and observed intensities for 2 molecules $(OH)_4Al_2Si_2O_5$ of nacrite. In comparing results allowance should be made for the glancing angle.

Indices	d	Theor. Int.	Observed Intensities	Indices	d	Theor. Int.	Observed Intensities
004	7.160	44+	10	20$\bar{4}$	2.450	43	
110	4.466	2		13$\bar{4}$	2.437	89	10
020	4.465	13		134	2.414	93	
11$\bar{1}$	4.430	10	8	204	2.403	47	1—2
021	4.412	37		0012	2.387	26	
111	4.396	3.5		20$\bar{6}$	2.298	12	
11$\bar{2}$	4.296	2.5		13$\bar{6}$	2.283	25	0.5—1
022	4.263	0		136	2.254	26	
112	4.233	2.5		206	2.241	14	
11$\bar{3}$	4.087	28	3	20$\bar{8}$	2.123	12	
023	4.015	12.5	1—2	13$\bar{8}$	2.107	23	1
113	4.006	11		138	2.078	16	
11$\bar{4}$	3.835	11		208	2.063	8	
024	3.789	2.5		20$\overline{10}$	1.946	20	
114	3.746	12		13$\overline{10}$	1.931	41	2—3
008	3.580	77	9	1310	1.902	42	
11$\bar{5}$	3.568	6		2010	1.889	21	
025	3.522	3		0016	1.790	11	1
115	3.479	34	1—2	20$\overline{12}$	1.779	5	
11$\bar{6}$	3.305	2		13$\overline{12}$	1.765	12	0.5—1
026	3.261	0		1312	1.739	15	
116	3.220	2		2012	1.726	8	
11$\bar{7}$	3.057	7	1	20$\overline{14}$	1.627	20	2
027	3.017	7		13$\overline{14}$	1.615	40	
117	2.979	13		1314	1.591	36	1
11$\bar{8}$	2.830	4		2014	1.58	18	
028	2.793	7		20$\overline{16}$	1.492	27	
118	2.759	3		330	1.489	160	8
11$\bar{9}$	2.625	7		060	1.488	81	
029	2.591	5		13$\overline{16}$	1.481	60	
200	2.579	7		33$\bar{4}$	1.465	42	
130	2.578	14		1316	1.460	66	
119	2.561	1		064	1.457	27	3
13$\bar{2}$	2.554	4	1	2016	1.450	32	
20$\bar{2}$	2.551	2		334	1.450	19	
132	2.531	6		0020	1.432	20	0.5—1
202	2.525	3		33$\bar{8}$	1.388	10	
				068	1.374	2	

Table II (continuation).

Indices	d	Theor. Int.	Observed Intensities	Indices	d	Theor. Int.	Observed Intensities
$20\overline{18}$	1.373	10		$20\overline{20}$	1.268	27	
$13\overline{18}$	1.363	20	1—2	0612	1.263	10	3
338	1.362	16		$13\overline{20}$	1.260	52	
1318	1.345	20		1320	1.244	40	2
2018	1.337	10		2020	1.237	17	
$33\overline{12}$	1.278	9	1	0024	1.193	23	1

It was thought at first that the unit cell of nacrite would be two "layers" high (14.33 Å) and belong to space group C_s^3. The 13 l and 20 l reflections would have been the same as for the larger cell. Calculation, however, showed that in such a cell planes in the region 4.10 Å did not occur. On the other hand, there should have been reflections near 3.80 Å where none are found in the films. The height of the unit cell was, therefore, doubled and the space group C_s^4 was tried. The four layers were shifted as shown in Fig. 1. For example, layers 2 and 3 were shifted $\left(\frac{2\pi}{3}\right) \times b_0$ to the left (or right) with respect to 1 and 4. In this position 13 l planes ($l =$ even) reflect. At a shift of only half this distance these planes would be extinct, and 13 l planes ($l =$ odd) would be prominent. The atomic positions are given in Table III. In Fig. 2 a diagram of only two layers of the unit cell is represented. The a and c axes and the origin lie in the plane of the paper, which is also the glide plane of symmetry. The third layer would look like the first but its y coordinates would be those of the second, while the fourth one would be drawn like the second but have the y coordinates of the first. The agreement of the theoretical and observed intensities (Table II) is fair except for the observed reflections in the

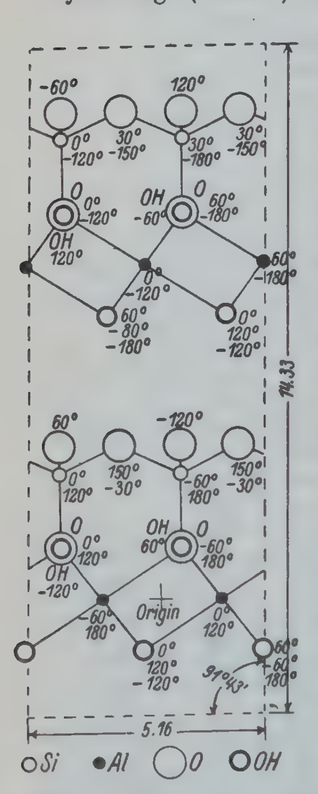


Fig. 2. One half of the unit cell of nacrite. The plane of the paper is the principal glide plane containing the origin.

region 2.26 Å which are considerably weaker than the calculated ones[1]).

Table III.
Atomic coordinates for C_s^4. Four equivalent atoms for each position.

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Al_1	—90°	120°	0	OH_2	—92	—120	76.25
Al_2	—90	0	0	OH_3	—92	0	76.25
Al_3	30	0	90	OH_4	—92	120	76.25
Al_4	30	—120	90	O_6	—28	—180	103.75
Si_1	155	120	33.75	O_7	—28	60	103.75
Si_2	155	0	33.75	OH_5	—28	— 60	103.75
Si_3	155	—120	123.75	O_8	157	— 60	131.25
Si_4	155	0	123.75	O_9	67	—150	131.25
O_1	—28	180	13.75	O_{10}	67	30	131.25
O_2	—28	—60	13.75	OH_6	28	—120	166.25
OH_1	—28	60	13.75	OH_7	28	0	166.25
O_3	157	60	41.25	OH_8	28	120	166.25
O_4	67	150	41.25				
O_5	67	—30	41.25				

Another position which was investigated was like Fig. 1 except that layers 1 and 2 were turned 60° clockwise and 3 and 4 60° counter clockwise in their own planes. The theoretical intensities for planes $11\bar{3}$, 024, and 115 were 14, 28, and 10 respectively. Except for these disagreements this position would be just about as good as that shown in Fig. 1.

The β angle of nearly 90° seems to offer an explanation for the common triplets of nacrite from Saxony that have been described by Dick as follows[2]):

"The cleavage flakes usually show a division into three sectors, in the central one the emergence of the negative bisectrix is normal, whilst in the adjacent sectors it is inclined slightly away from the center on either side."

Ross and Kerr write about this twinning[3]): "The most common twinning law gives hexagonal forms made up of three individuals with a pair of (110) faces of one individual in contact with the corresponding faces of the other two; thus the b axes of the group form an equilateral triangle."

The closest approach of an OH ion in one layer to an O ion in an adjacent layer is 2.85 Å, the maximum distance 2.98 Å.

1) The intensities were calculated with the same formula given in my kaolinite paper. Z. Krist. **83**, 85. 1932.

2) A. B. Dick, Min. Mag. **15**, 127. 1908.

3) Op. cit. p. 158.

Optical properties and structures.

It is interesting to compare the inclinations of the optic axial planes with the structures of the three minerals nacrite, dickite and kaolinite. In all three the planes are normal to the plane of symmetry (010). Since the three minerals are chemically alike and their individual layers seem to be almost identical it follows that differences in optical properties must be due chiefly to different shifts of these layers over one another. In Fig. 3 the possible variations of the inclinations of the axial planes have been shown as shaded areas. In dickite the inclination of the axial plane varies between 72° and 75°[1]). The plane is inclined toward

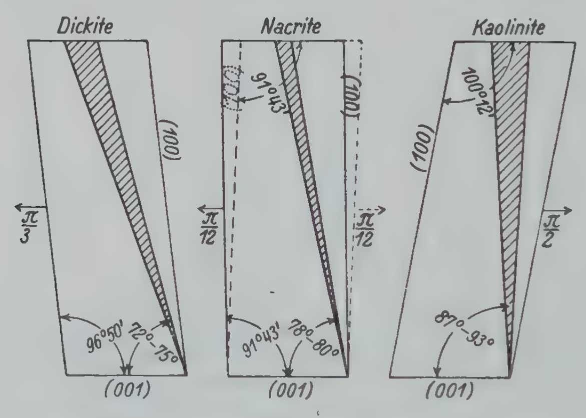


Fig. 3. The outlines of the unit cells of kaolinite, dickite and nacrite (one half cell) and the positions of the optic axial planes. The plane of the paper is parallel (010).

the rear as shown. The axial planes in kaolinites make angles of 87° to 89° or 91° to 93° with the base (001) depending upon whether the plane is inclined toward the front or rear. Apparently this sign of the inclination has not been determined for any of the kaolinites[2]). In nacrite it is not known either. The axial plane of nacrite makes angles of 78° to 80° with the base (001). Since the β angle is nearly 90° and the layers are alternately reversed as shown in Fig. 1, the sign of the inclination of the axial plane is not indispensable for the present discussion. If the plane were inclined in the opposite direction from that shown in Fig. 3, the unit cell could be turned 180° about a normal to the base (001) and assume the position shown by the broken lines or full lines respectively depending upon our assumption at the beginning. The atomic positions of

1) Ross and Kerr, Op. cit. p. 159.
2) Ross and Kerr, Op. cit. p. 161 and 162.

the two cells differ by a shift of only a few degrees (0° to 14°) in the direction of the *a* axis from each other. The shifts of adjacent layer over one another are given in fractions of 2π in Fig. 3. It can readily be seen that the angles between the three axial planes are at least roughly proportional to the angles between the three *c* axes when the three basal planes (001) are in a horizontal position. The angles between the

Table IV.

	Dickite		Nacrite		Kaolinite	
		Max. Min.		Max. Min.		Max. Min.
Angle of axial plane to normal on (001)		18° 15°		12° 10°		3½° 1°
Angle between c axis and axial plane		11° 8°		14° 8½°		14° 7°
Angle between *c* axes	dickite and nacrite	8½° 5°	nacrite and kaolinite	12° 8½°	kaolinite and dickite	17°
Angle between axial planes	”	8° 3° Av. 5½°	”	18° 7° Av.12½°	”	23° 12° Av. 17½°
Shift of adjoining layer expressed in πa_0	”	$\frac{5}{12}$ $\frac{3}{12}$	”	$\frac{7}{12}$ $\frac{5}{12}$	”	$\frac{10}{12}$

c axes in turn are proportional to the shifts of the layers[1]). These data which are very suggestive are tabulated in Table IV. When nacrite is compared with the other two minerals it should be remembered that every other layer in nacrite was rotated 180°. This results in different *x* coordinates for 4 of 8 *Al* and 6 of 16 *OH* ions. The 20 *O* and 8 *Si* ions are not affected. In other words, 10 ions out of a total of 52 (there are 104 in a unit cell) have new *x* coordinates after rotation.

Certain comparisons may also be made with respect to the optic angles and signs of the minerals. Nacrite and kaolinite are optically negative. $2V$ for nacrite (Brand, Saxony) is about 40°, for nacrite from the Einigkeit mine, Freiberg, Saxony, is about 60°[2]). For kaolinite from

1) See also Fig. 3 in dickite paper. Z. Krist. 83, 404. 1932.

2) A. B. Dick, Op. cit. This may be the same nacrite as that from Brand.

different localities 2 V varies from 24° to 50°. The most common measurements are near 40°[1]).

The crystallographic axis $b = n\gamma = z = (Bx_b)$ in both minerals, $n\alpha = X = (Bx_a)$ is almost normal to the base (001). The y coordinates in these two minerals are alike with the exception of half of the Al ions which are different on account of the angle of 120° between the individual planes of the layers in kaolinite[2]).

The layers of dickite are shifted only half as much in the direction of the b axis. The mineral is positive. The crystallographic axis $b = n\gamma = Z\ (Bx_a)$. $n\alpha = X\ (Bx_b)$ is 15° to 18° inclined to the normal to (001). The angle 2 V varies between 52° and 80°[3]). In intimate mixtures of two of the minerals as in nacrite from St. Peters Dome, Colorado, (p. 2) the optic properties seem to be mean values of the pure members.

Summary.

The structure of nacrite from Brand, Saxony, has been examined by the powder method. The nacrite seems to be slightly contaminated with dickite. Nacrite from St. Peters Dome, Colorado, contains considerable amounts of admixed dickite. The dimensions of the monoclinic hemihedral unit cell are: $a_0 = 5.16 \pm .02$ Å, $b_0 = 8.93 \pm .02$ Å, $c_0 = 28.66 \pm .04$ Å, $\beta = 91°43' \pm 15'$. The axial ratio is 0.578 : 1.000 : 3.209. The cell contains 8 molecules $(OH)_4Al_2Si_2O_5$. The theoretical density is 2.581. The space group is C_s^4. Nacrite is built of the same kind of layers or sheets as dickite and kaolinite but differs in one important respect — each layer is rotated 180° in its own plane with respect to its nearest neighbors. The inclinations of the optic axial planes in the three minerals seem to be proportional to the shifts of the layers in the direction of the a axis. The shift in the b axis seems to determine the optic sign and 2 V of the mineral.

1) Ross and Kerr, Op. cit. p. 162.

2) J. W. Gruner, Op. cit., p. 86. This discussion applies to shift B of kaolinite which seems to be the correct one.

3) Ross and Kerr, Op. cit., p. 159.

Received 10th February 1933.

Bauxites et Mullites, étudiées au moyen des Rayons X.

Par

M. E. Nahmias-Manchester.

(Avec 11 figures.)

Sommaire.

Il est montré, au moyen de spectres Debye, obtenus avec K_α du Chrome, qu'il n'existe aucune forme cristalline stable entre la Sillimanite: $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ et la Mullite: $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. Tout excès de SiO_2 ou Al_2O_3 se retrouve mélangé à la Mullite sous forme de Tridymite — entre 1050° et[1]) 1450° — ou de Corindon. Preuve expérimentale concluant à l'impossibilité de considérer la Mullite comme une autre forme allotropique du système $Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

L'auteur discute ensuite le problème de l'effondrement cristallin de la Kaolinite calcinée, et de sa transformation en: Mullite + Tridymite. Les données expérimentales semblent appuyer l'hypothèse suivant laquelle la kaolinite se décomposerait en $\gamma\ Al_2O_3$ et silice amorphe vers 450°. Aucun changement dans les spectres Debye jusqu'à 950°. Ce n'est que vers 1050° que la Mullite est complètement formée, sans que — à aucun moment — le spectre de la Sillimanite apparaisse.

Certains résultats préliminaires, concernant la structure de la Mullite, sont ensuite discutés. On montre l'impossibilité de construire une cellule élementaire en conservant la formule et la densité de la Mullite, telles qu'on les donne dans les tables les plus récentes.

La kaolinite et les hydrates d'alumine employés proviennent de Bauxites. On a ainsi une étude simultanée de ces produits industriellement si importants et de leurs relations avec les silico-aluminates réfractaires: Sillimanite-Mullite.

Une hypothèse est ensuite émise, suivant laquelle les faibles différences observées dans les spectres des différentes mullites analysées seraient dues à la formation de solutions solides de TiO_2 et Fe_2O_3 avec la Mullite.

Introduction.

De même qu'il existe deux formes allotropiques répondant à la formule $Fe_2O_3\ 1\ H_2O$: Lépidocricite et Goethite; Böhm[2]) a le premier signalé qu'il en est de même pour l'hydrate d'alumine à une molécule d'eau: Diaspore et Böhmite. Ce dernier se trouve à l'état naturel dans

---

1) Les températures sont celles auxquelles les échantillons ont été portés. Les clichés Debye sont dus aux mêmes produits refroidis.

2) Böhm, Z. anorg. Ch. 149, 203. 1925.

les Bauxites, et a été ainsi nommé en l'honneur de celui qui l'a découvert et obtenu synthétiquement. Il est admis également que la silice contenue dans une bauxite se trouve combinée à l'alumine sous forme de kaolinite: $Al_2O_3\ 2\ SiO_2\ 2\ H_2O$, et que l'alumine en excès bien que principalement à l'état de Böhmite forme également un faible pourcentage de Gibbsite: $Al_2O_3\ 3\ H_2O$.

Le tableau I donne les résultats des analyses chimiques, faites sur quelques bauxites[1]).

Tableau I. Bauxites.

No.	Perte au feu	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Observations
6878	14,20	32,35	47,60	2,80	2,00	Analyses de deux échantillons bruts de même provenance
6991	14,15	39,60	43,00	1,70	1,60	
4718	15,20	28,40	49,77	1,71	3,60	
6949	14,30	22,50	58,60	1,10	2,85	
6302	15,85	22,50	57,60	3,40	2,45	même remarque
6989	14,25	29,10	51,65	2,19	2,60	
6990	14,35	29,50	52,00	1,19	2,60	6989 traitée avec HCl
5441	14,45	15,35	63,90	1,80	4,35	
4710	15,15	11,10	67,40	2,69	3,50	
6403	28,10	0,30	63,10	3,30	4,80	
6596	15,35	1,05	75,10	5,70	2,80	
Vens		0,20	> 80	—	—	

A titre d'exemple nous avons calculé, pour la bauxite 6878 les différents pourcentages formés. Nous trouvons:

Kaolinite	69,55%
Böhmite	20,50%
Gibbsite	4,11%.

Calcinée vers 1100° cette Bauxite donne de la Mullite et de la Tridymite[2]). Cherchons, par le calcul, quels sont les pourcentages formés.

1) Ces analyses ont été faites au laboratoire de la Cie de St. Gobain à Paris.

2) Un récent travail de MMrs O. Krause et H. Wöhner paru dans le Ber. Dtsch. keram. Ges. — Nov. 1932 — semble à première vue en contradiction avec tout ce qui est actuellement admis concernant les kaolins calcinés vers 1400°. En effet, les auteurs en question, signalent la présence de Sillimanite et de Cristoballite au lieu de Mullite et Tridymite. On ne sait exactement quoi conclure de leurs expériences, car on a l'impression, au cours de la lecture de leur si intéressante recherche, que les auteurs n'ont pu mettre en evidence aucune différence sensible entre les spectres Debye de la Sillimanite et de la Mullite avec $K_\alpha Cu$, et qu'il y a par conséquent une fâcheuse confusion dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

Nous allons supposer la formule de la Mullite comme étant: 3 Al_2O_3 2 SiO_2, que nous désignerons, pour abréger, par le symbole: 3—2, pour la distinguer de la formule admise par certains auteurs[1]): Al_2O_3 SiO_2 que nous désignerons par le symbole: 1—1.

Cette même bauxite calcinée contient Al_2O_3: 55%, SiO_2: 38%. Le rapport des poids d'Al_2O_3 et de SiO_2 dans la Mullite (3—2) est égal à 2,54. Si on admet donc que toute l'alumine est combinée à l'état de mullite, elle exige: 55/2,54 soit 22% de SiO_2 et il reste donc 38—22 = 16% de silice libre.

Résultats expérimentaux.

Pour rendre l'examen des clichés plus facile nous avons utilisé la radiation K_α du Chrome — en filtrant la radiation K_β avec un mince écran de V_2O_5. A titre de comparaison nous montrons Fig. 2 des spectres de poudre avec K_α du Cuivre[2]). On voit par exemple que le spectre 23, fig. 1 est bien moins touffu que le spectre 35, fig. 2. On peut également faire remarquer que les différences en intensités et positions de raies pour les différentes mullites: clichés 24 à 30, sont plus nettes que celles existant entre les clichés 31 à 34.

L'inconvénient des longs temps de pose — 100 m.a.h. environ — avec K_α du *Cr* est largement compensé par la simplicité des clichés[3]). A titre d'indication nous signalons que l'appareillage employé consiste (fig. 4): 1. Un appareil ordinaire pour les spectres de poudre. L'échantillon est entrainé par l'aiguille des minutes d'un réveil que l'on voit sur la figure, surmontant l'appareil 1. et un autre en 2. Au dessus de 2. on voit l'intérieur de la chambre Debye. A gauche de celle-ci, en 3., on voit une tête d'anticathode. Nos anticathodes sont interchangeables. Un simple pas de vis, soudé, et assez loin du point d'impact, tient très bien le vide. Celui-ci est effectué au moyen d'une pompe rotative Vickers accouplée avec une pompe à diffusion — à l'huile — Vickers également (en 5. sur la fig. 4). L'ampoule est une Philips démontable, ancien modèle, modifiée par nous. On voit en 4. la chemise d'eau indispensable pour travailler à 30 m.a. pendant trois ou quatre heures de suite, sous une tension de l'ordre de 40 kV.

1) Mark et Rosbaud, N. Jb. Min. (A) Blge. Bd. 54, 127. 1926.

2) Nous remercions MMrs Bradley et Roussin pour nous avoir permis de reproduire ces cinq clichés de leur publication parue dans les Trans. ceram. Soc. 31. Nov. 32.

3) Nous sommes redevables à Mr. Riley de la Métropolitan-Vickers pour nos anticathodes chromées.

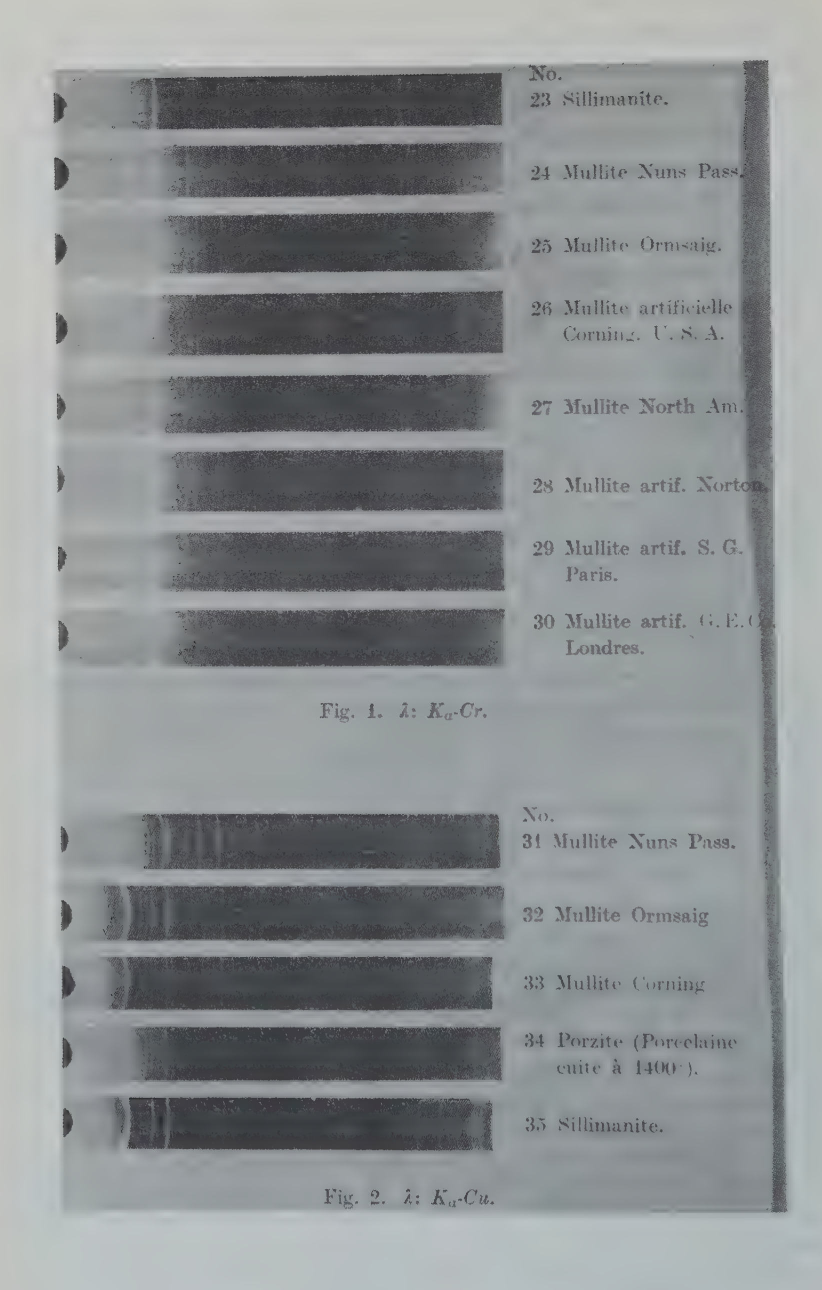


Fig. 1. λ: K_a-Cr.

Fig. 2. λ: K_a-Cu.

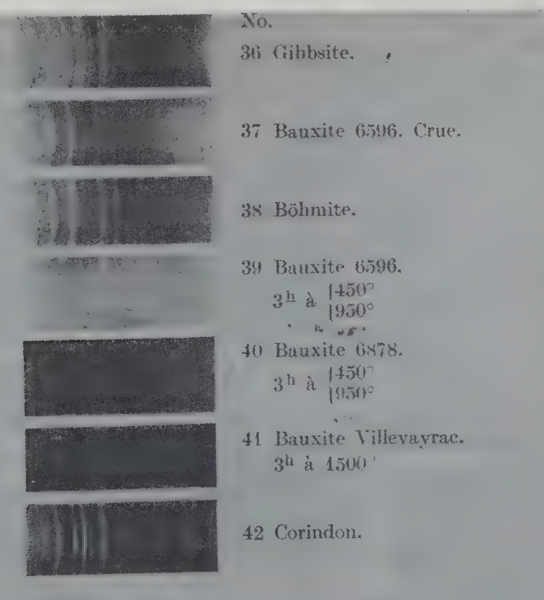


Fig. 3. Radiation du Cuivre.

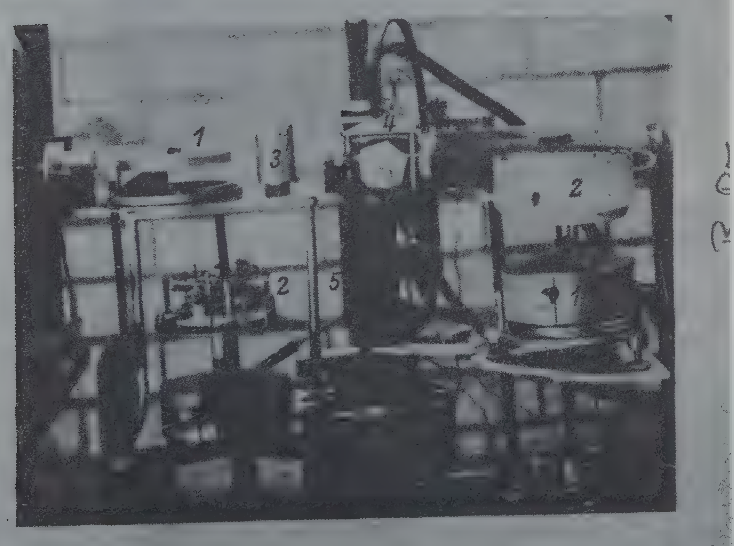


Fig. 4. 1 Appareil Debye. 2 Réveil moteur. 3 Tête d'anticathode. 4 Chemise d'eau. 5 Pompe à diffusion à l'huile.

Les clichés du tableau IV servent à illustrer les calculs du paragraphe précédent. On voit que la bauxite 6878 donnant le cliché 17 contient principalement de la kaolinite et de la böhmite. Les clichés 9 et 16 montrent aussi l'énorme différence qui existe entre la böhmite et la diaspore.

Les clichés 20, 20b, 22 et 8 témoignent des modifications cristallines survenues en cours des traitements thermiques imposés à la bauxite 6878. Le cliché 20. sera discuté plus loin. On remarque l'apparition de la Mullite vers 1050°. Le cliché 8. contient en dehors de la Mullite, des raies — les trois premières — qui sont communes aux spectres de la cristoballite et de la tridymite.

Il est difficile — même avec K_a du Cr — d'affirmer que la silice en excès est à l'état de cristoballite ou de tridymite. La fig. 5 tranche la question. L'anomalie de dilatation est bien celle de la tridymite[1]). La fig. 6 montre également une dilatation de tridymite destinée à être comparée avec la fig. 7. provenant d'une dilatation de cristoballite. La présence de tridymite est d'ailleurs en accord avec le diagramme de Rankin, Bowen et Grieg, fig. 8.

Si nous nous rapportons au cliché 11 tableau IV nous voyons que la Bauxite 4718 se comporte comme la 6878. Nous avons ici un exemple qui va nous servir à prouver que la Mullite ne peut pas être considérée comme une autre forme allotropique du système: $Al_2O_3\ SiO_2$ — ou comme convenu: 1—1. En effet, cette bauxite lorsqu'elle est calcinée contient:

$$Al_2O_3 \quad : \quad 58\%$$
$$SiO_2 \quad : \quad 33\%.$$

En admettant pour la Mullite la formule (3—2) le calcul donne 10% de tridymite, ce qui est conforme à l'expérience. Qualitativement on voit bien qu'il y'a moins de tridymite dans le cliché 11 que dans le cliché 8. dans ce dernier le calcul ayant donné 16% de tridymite. Si nous supposons au contraire pour la mullite, la formule (1—1), nous trouvons: $\frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 1{,}66$ donc $33 \times 1{,}66 = 54\%$ ce qui veut dire $58—54 = 4\%$ de Corindon. L'expérience est donc concluante en faveur du (3—2). Dans les clichés 12 et 13 on voit au contraire — conformément aux calculs — les raies du Corindon. On peur tirer de ces résultats la conclusion suivante:

---

1) Une discussion détaillée du problème en question fait l'objet d'une partie de la communication de Mr. B. Long au Congrès Technique de l'industrie céramique et parue dans le No de Janvier 1933 de la revue: »La Céramique«.

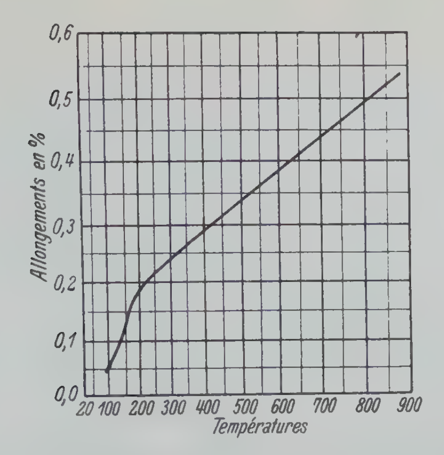


Fig. 5. Courbe de dilatation d'une bauxite siliceuse cuite 6^h à 1400° C.

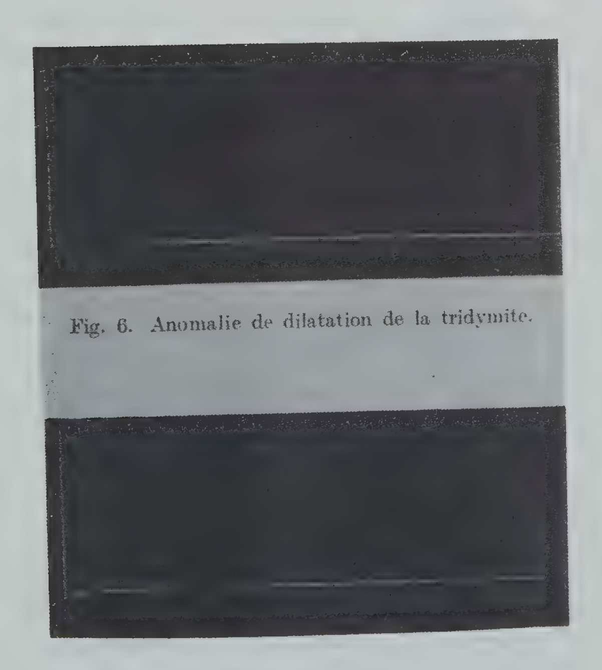


Fig. 6. Anomalie de dilatation de la tridymite.

Fig. 7. Anomalie de dilatation de la cristoballite.

Il n'y a pas de phase cristalline stable, entre la Sillimanite et la Mullite.

Tout excès de silice ou d'alumine se retrouve sous forme cristalline indépendante mélangé à la Mullite.

MMrs Bradley et Roussin ont trouvé, en étudiant les porcelaines cuites, des différences assez notables entre certaines Mullites. Nous rappellerons que déjà en 1924[1]) MMrs Bowen, Grieg et Zies faisaient remarquer que de nombreuses contreverses au sujet de l'existence de la Mullite avaient pour cause le fait suivant. Certaines Mullites, généralement violettes et présentant un fort pléichroïsme, ont des indices de réfraction identiques, sinon supérieurs à ceux de la Sillimanite. L'angle 2 V est même variable et quoique celui de la Mullite soit près du double (45° à 50°) de celui de la Sillimanite, dans certains cas on trouve des angles analogues pour les deux espèces cristallines. Les auteurs en question, rendaient les impuretés responsables de ces confusions. D'après eux — fig. 9 — les propriétés optiques de la Mullite sont liées avec la présence de faibles pourcentages de TiO_2 et Fe_2O_3 dans le minerai. Ne serait-il pas plus simple — et jusqu'à preuve du contraire — d'étendre cette hypothèse aux anomalies signalées par MMrs Bradley et Roussin, et confirmées par nos clichés 23 à 30.

A titre documentaire nous donnons les tableaux II et III, dans lesquels on trouvera des chiffres concernant ces anomalies.

Le tableau II confirme pour la Sillimanite les valeurs cristallographiques données par le Dr. Taylor[2]). Concernant la Mullite on en déduit un groupe spacial représenté par V_h^1. Des expériences avec des aiguilles cristallines de Mullite synthétique — la même donnant le cliché Debye 26 — et au moyen de la méthode du cristal tournant (fig. 10) nous ont permis de déterminer les longueurs axiales de la cellule élémentaire. Les axes a et b sont très voisins de ceux de la Sillimanite, mais l'axe c est approximativement égal à la moitié de celui trouvé pour la Sillimanite. On a ainsi une cellule élémentaire d'un volume moitié moindre que celui du composé (1—1). La densité de la mullite étant comprise — valeur dans les tables internationales — entre 3,10 et 3,20 on voit que la cellule élémentaire ne peut contenir plus de trois quarts de molécule du composé (3—2) c.a.d. $Al: 4\frac{1}{2}$, $Si: 1\frac{1}{2}$, $O: 9\frac{3}{4}$, si on veut retrouver une densité de 3,10.

Or il est absolument impossible de placer 9 et $\frac{3}{4}$ atomes d'oxygène dans la cellule orthorhombique de Mullite. De deux choses l'une, ou la densité est grossièrement fausse, ou la formule exige des retouchements. Ceci fera l'objet de prochaines recherches.

---

2) J. Wash. Acad. Sci. **14**, April 1924. 2) Z. Krist. **68**, 503. 1928.

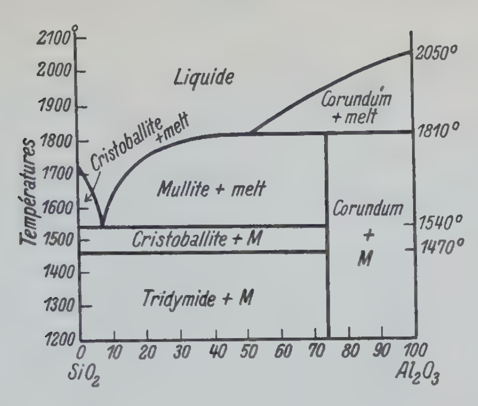


Fig. 8. Diagramme thermique du système SiO_2—Al_2O_3.

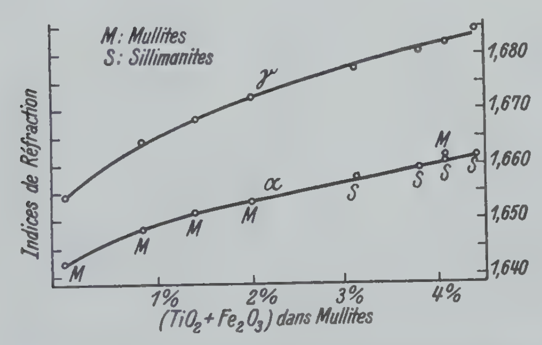


Fig. 9. Changements des indices de réfraction dues aux impuretés dans la Mullite.

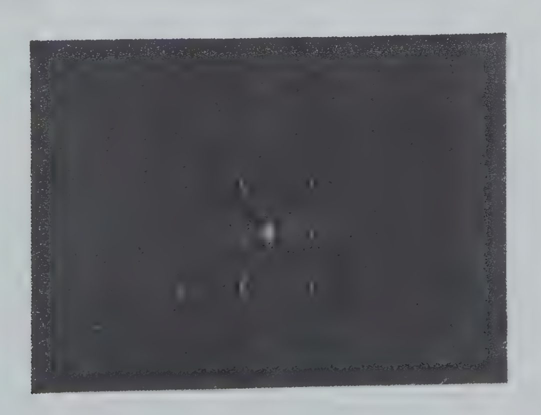


Fig. 10. Cristal tournant de mullite. Axe c parallèle à l'axe de rotation. λ: K-Mo.

Tableau II.

Indices hkl et $\sin^2\theta$ correspondant à $K_\alpha Cr \cdot \lambda = 2.286$ Å. — Spectres Debye.
Sillimanite: orthorhombique: $a = 7.52$ Å; $b = 7.65$ Å; $c = 5.78$ Å.
Groupe spacial: V_{16}^{h}.
Mullite: orthorhombique: $a = 7.52$ Å; $b = 7\text{-}65$ Å; $c = 2.89$ Å.
Groupe spacial: inconnu.

Sillimanite						Mullite					
hkl	$\sin^2\theta$	hkl	$\sin^2\theta$	hkl	$\sin^2\theta$	hkl	$\sin^2\theta$	hkl	$\sin^2\theta$	hkl	$\sin^2\theta$
1 10	0.047	2 40	**0.456**	1 43	0.732	0 10	0.022	1 50	0.580	6 10	**0.932**
1 01	.064	2 32	**.457**	1 52	.736	1 00	.025	3 40	.583	2 32	**.935**
1 11	.087	1 23	**.466**	3 42	.739	1 10	.048	4 11	.585	3 51	.941
0 20	.089	4 11	**.466**	1 24	.739	0 20	**.089**	3 31	.586	3 22	.950
2 00	.101	3 31	**.466**	2 14	.748	2 00	.101	4 30	.604	0 61	.957
1 20	**.114**	3 22	.473	4 40	.760	1 20	.114	2 41	**.615**	1 61	.983
2 10	.123	2 13	.475	5 21	.760	2 10	.123	5 00	**.632**	0 42	.989
0 21	.128	4 20	.493	4 32	.760	0 01	.158	0 02	.634	5 30	.990
1 21	.153	2 41	.495	4 13	.779	0 11	**.180**	4 21	**.652**	6 20	.999
0 02	**.156**	0 42	**.512**	3 33	.779	1 01	.184	5 10	**.654**		
2 11	.162	4 21	.533	3 50	.782	2 20	.190	0 12	.656		
2 20	**.190**	1 42	.537	4 41	.799	0 30	**.200**	2 50	.656		
1 12	**.204**	2 23	.542	0 60	.799	1 11	.206	1 02	**.659**		
1 30	**.225**	4 02	**.561**	2 43	**.808**	1 30	.225	1 12	.681		
2 21	.229	1 33	**.577**	5 12	.810	3 00	**.227**	0 51	.713		
0 22	.245	3 03	.579	2 52	.812	0 21	.247	5 20	.721		
3 10	.250	1 50	.580	2 24	.815	3 10	**.250**	0 22	.722		
2 02	.257	3 40	.583	3 51	.822	2 01	.260	2 02	**.735**		
1 31	.264	4 12	.583	1 60	.824	1 21	**.272**	1 51	.739		
3 01	.267	3 32	.583	5 30	**.832**	2 11	**.282**	3 41	.741		
1 22	**.270**	3 13	.601	0 61	**.838**	2 30	**.301**	1 22	.748		
2 12	**.280**	4 30	.604	4 23	**.845**	3 20	.316	2 12	.757		
3 11	**.289**	2 42	.613	1 34	**.850**	2 21	.348	4 40	**.760**		
2 30	.301	1 51	.619	1 61	**.864**	0 40	**.355**	4 31	**.763**		
3 20	.316	3 41	.622	5 31	.871	0 31	**.358**	3 50	**.783**		
2 31	.340	0 04	**.625**	3 14	.875	1 40	.380	5 01	**.790**		
2 22	.346	4 31	.643	5 22	**.877**	1 31	.383	0 60	**.799**		
0 40	.355	4 22	**.650**	2 60	**.900**	3 01	.386	5 11	.813		
3 21	.355	2 33	.653	6 00	.910	4 00	**.405**	2 51	**.815**		
1 03	**.377**	5 10	.654	4 42	.916	3 11	.408	2 22	**.824**		
1 40	.380	2 50	.656	2 34	**.926**	4 10	.427	1 60	**.824**		
1 32	**.381**	3 23	.668	1 53	**.932**	3 30	.427	5 30	**.832**		
0 41	.394	5 01	.671	6 10	**.932**	2 40	**.456**	0 32	**.833**		
1 13	.399	1 14	**.673**	3 43	.934	2 31	**.459**	1 32	**.859**		
4 00	.404	5 11	.693	3 52	.939	3 21	.475	3 02	.861		
3 12	.406	2 51	.695	2 61	.939	4 20	.493	5 21	**.879**		
1 41	.419	0 43	.707	3 24	**.942**	0 41	**.514**	3 12	.883		
4 10	.427	0 24	.714	0 62	**.956**	1 41	**.539**	2 60	**.900**		
3 30	.427	5 20	.721	4 33	**.956**	0 50	.555	6 00	.910		
0 23	**.441**	2 04	.727	6 11	.971	4 01	**.563**	4 41	**.918**		

Les raies marquées en chiffres gras sont présentes dans nos spectres de poudre.

Tableau III.

$\sin^2\theta$ · observés — $K_\alpha Cr \cdot \lambda = 2.286$ Å. Les indices hkl sont tirés du tableau II.

cliché no. 23			cliché no. 24			cliché no. 27		
Sillimanite		Intensité relatives	Mullite I		Intensité relatives	Mullite III		Intensité relatives
hkl	$\sin^2\theta$		hkl	$\sin^2\theta$		hkl	$\sin^2\theta$	
			0 20	0.092	t. t. f.			
1 20	0.114	m.	1 20	.113	forte	1 20	0.116	t. forte
0 02	.157	t. f.	0 01	.156	t. t. f.	0 01	.159	t. t. f.
2 20	.183	f.	0 11	.180	m.	0 11	.181	m. forte
1 12	.203	m. f.	0 30	.201	t. f.	1 11	.206	m. forte
1 30	.224	f.	3 00	.229	f.	3 00	.224	t. f.
			3 10	.250	t. t. f.	3 10	.250	f.
			1 21	.268	f.	1 21	.271	forte
1 22	.275	m. f.						
3 11	.294	t. f.	2 11	.290	m. f.	2 11	.292	f.
			0 40	.355	t. t. f.	0 40	.355	?
			0 31	.362	t. f.			
1 03	.374	t. t. f.				1 40	.371	t. t. f.
0 41	.389	t. t. f.				3 01	.387	t. f.
			4 00	.406	t. t. f.			
			4 10	.419	t. t. f.			
2 40	.449	t. f.	?	.445	f.	?	.449	t. t. f.
1 23	.462	t. f.	2 40	.456	m. f.	2 40	.456	m. f.
0 42	.514	f.	0 41	.510	t. f.	0 41	.514	m. f.
			?	.525	t. t. f.	?	.525	t. f.
						1 41	.536	t. t. f.
						?	.547	t. t. f.
4 02	.568	m. f.	4 01	.563	m.	4 01	.560	forte
			2 41	.614	t. f.	2 41	.614	m. f.
0 04	.629	f.	5 00	.629	t. f.	0 02	.633	f.
4 22	.650	t. f.	?	.645	f.	4 21	.650	m. f.
			1 02	.664	f.	1 02	.664	f.
1 14	.674	t. f.						
						1 12	.687	t. f.
			0 22	.723	f.	0 22	.723	f.
1 52	.735	f.	2 02	.733	f.			
						1 51	.738	m. forte
3 42	.738	f.						
1 24	.742	t. f.	3 41	.742	t. t. f.			
						1 22	.745	f.
2 14	.745	t. f.						
			2 12	.755	t. t. f.	2 12	.755	t. f.
			4 40	.761	t. t. f.			
						4 31	.764	t. f.
4 32	.764	t. t. f.						
			?	.775	t. t. f.	f.	.773	t. f.
			5 01	.796	f.			

1) t. forte: très forte — 2) forte — 3) m. forte: modérément forte — 4) m.: modérée — 5) m. f.: modérément faible — 6) f.: faible — 7) t. f. — 8) t. t. f.

Tableau III (continuation).

cliché no. 23			cliché no. 24			cliché no. 27		
Sillimanite		Intensité relatives	Mullite I		Intensité relatives	Mullite III		Intensité relatives
hkl	$\sin^2 \theta$		*hkl*	$\sin^2 \theta$		*hkl*	$\sin^2 \theta$	
			0 60	.802	f.			
2 43	.807	m. f.				?	.806	forte
5 12	.809	m. f.				5 11	.812	t. t. f.
			2 22	.821	f.	2 22	.821	forte
5 30	.830	f.	5 30	.829	f.			
						?	.847	t. f.
						1 32	.855	t. f.
						5 21	.879	f.
						?	.891	t. t. f.
						6 00	.913	t. t. f.

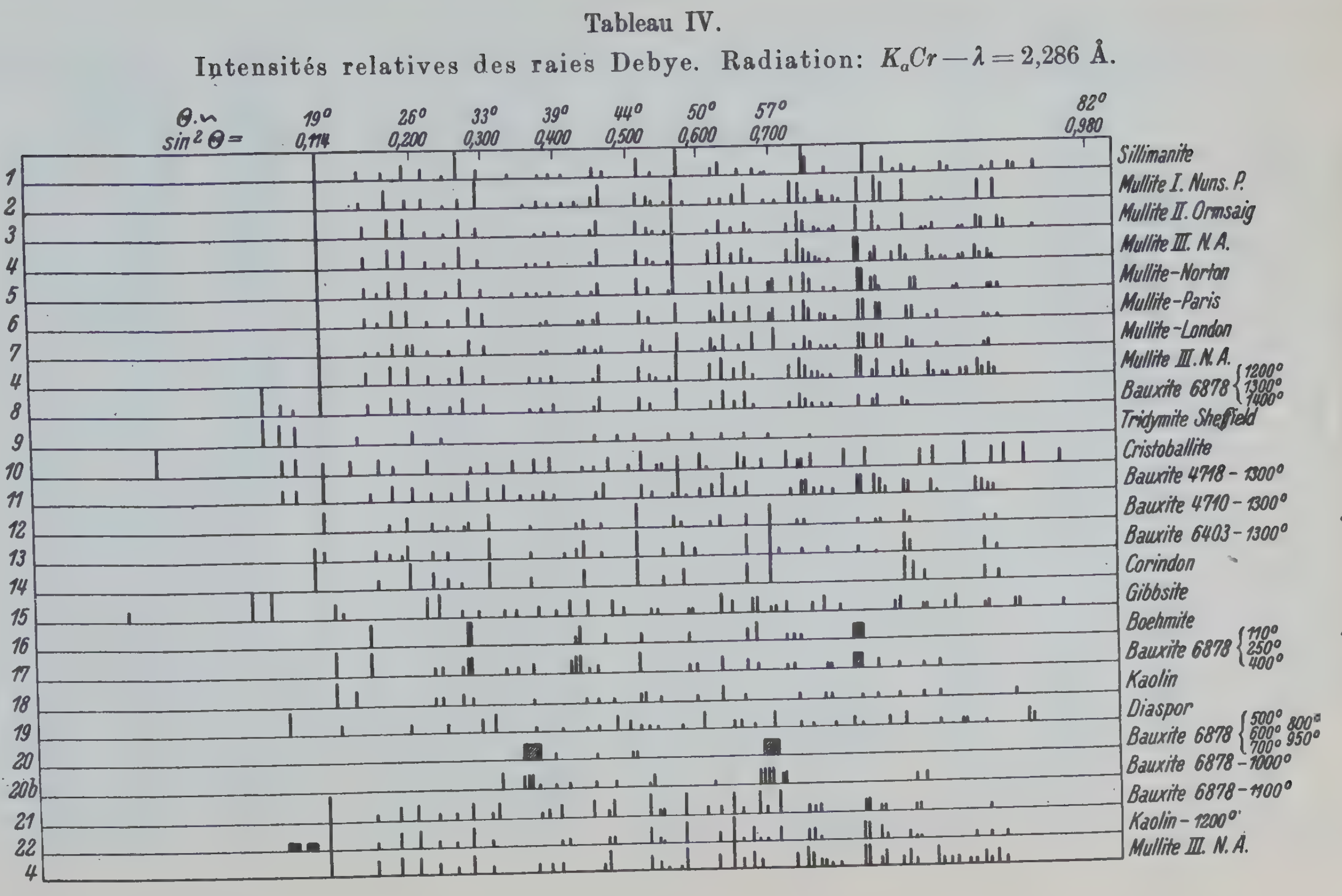
Problème de la métakaolinite.

Le cliché 20 tableau IV montre l'effondrement cristallin de la kaolinite. Le cliché 40 fig. 3 est le même témoin, mais avec la radiation du Cuivre. En comparant les clichés 39 et 40, fig. 3, on remarque qu'ils sont identiques, avec la seule différence que dans le No. 40 les raies sont plus »noyées« et on dirait même dans un milieu amorphe. La bauxite 6596 ne contient pratiquement pas de silice, son spectre 39 est donc du $\gamma\ Al_2O_3$ mais la bauxite 6878 contient énormément de silice à l'état de kaolinite, et son spectre 40 est bien du $\gamma\ Al_2O_3$, la silice donc est libérée sous forme de silice amorphe, à moins de supposer que les raies dans le cliché 40 proviennent de la böhmite déshydratée et que la kaolinite est passée à l'état de métakaolinite complétement amorphe. L'expérience confirme la première vue, à savoir que la kaolinite se décompose vers 450° en $\gamma\ Al_2O_3$ et silice amorphe. Cette dernière conception est d'ailleurs celle préconisée par le Dr. Mellor, et par MMrs Holdcroft, Tammann et Pape, tandis que celle de la métakaolinite amorphe est appuyée par Rinne, Hyslop et Rooksby.

Ces derniers auteurs sont obligés, tout de même, de supposer la formation de silice amorphe, et en plus celle de sillimanite avant d'arriver à la mullite. Voici le schéma de MMrs Hyslop et Rooksby et que nos expériences ne semblent pas confirmer: 1° parce qu'il se forme du $\gamma\ Al_2O_3$ vers 450° et 2° parce que la sillimanite n'apparait à aucun stage du traitement thermique.

Tableau IV.

Intensités relatives des raies Debye. Radiation: $K_a Cr - \lambda = 2{,}286$ Å.



$$4\,[Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2\,2\,H^2O] \rightarrow 4\,Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 + 5\,SiO_2$$
Kaolinite 500° β Kaolin amorphe

$$\beta\ \text{Kaolin} \rightarrow 3\,[Al_2O_3 \cdot SiO_2] + \gamma\,Al_2O_3$$
700° Sillimanite

$$6\,[Al_2O_3 \cdot SiO_2] + 3\,Al_2O_3 \rightarrow 3\,[3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2].$$
1060° Mullite

Pour conclure nous ajoutons que la fig. 11 a pour but de montrer comment on passe des clichés microphotométriques aux éléments du tableau IV.

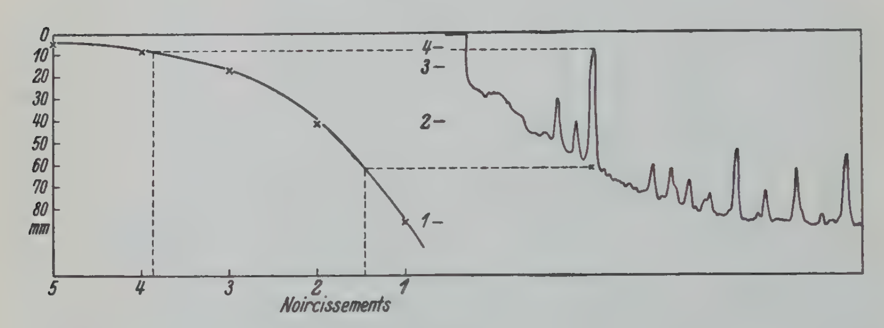


Fig. 11.

Cette recherche a été poursuivie au laboratoire du Prof. W. L. Bragg à Manchester. Je voudrais ici remercier bien sincèrement le Prof. Bragg pour l'intérêt constant qu'il n'a jamais manqué de témoigner en faveur de mon travail. Je suis également très reconnaissant aux Drs. Taylor et Bradley pour leurs continuels encouragements, et à la Cie de St. Gobain à Paris, pour l'aide financière et la permission de publier ces résultats.

Zusammenfassung.

1. Debye-Spektrogramme, aufgenommen mit CrK_α-Strahlung, zeigen, daß keine andere stabile Kristallform zwischen Sillimanit $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ und Mullit $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ besteht.

Bauxit ergibt beim Erhitzen auf hohe Temperaturen Mullit und Tridymit (bestimmt aus Expansionskurven), wenn mehr SiO_2 vorhanden war, als zur Bildung von $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ erforderlich, oder Mullit und Korund, wenn ein Überschuß von Al_2O_3 vorhanden war. (Dies ist in Übereinstimmung mit dem Diagramm von Rankin, Bowen und Grieg.)

Die Daten sind nicht in Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn wir für Mullit die Formel $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ annehmen. Z. B. sollte der Bauxit 4718[1]) in Mullit und Korund zerfallen, wenn Mullit = $1\ Al_2O_3 \cdot 1\ SiO_2$ ist, in Mullit und Tridymit, wenn er $3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ ist. Das Experiment zeigt Zerfall in Mullit und Tridymit.

2. In Bauxiten ist SiO_2 als Kaolinit und der Überschuß von Al_2O_3 hauptsächlich als Böhmit vorhanden. Bei Erwärmung auf 450° erhält man freies γ-Al_2O_3 und freies, amorphes SiO_2. Das Ergebnis bleibt ungeändert bis zur Temperatur von 950°. Oberhalb dieser Temperatur tritt die Mullitstruktur mehr und mehr in den Vordergrund und ist bei 1100° vollständig ausgebildet.

Es tritt keine Bildung von $4\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$ und auch nicht von $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ aus Kaolinit auf, denn Bauxite, die nur Al_2O_3-Hydrate enthalten, liefern dieselben Spektrogramme von γ-Al_2O_3 oberhalb 450° wie Bauxite, die sehr viel Kaolinit enthalten. Es wird auch kein Sillimanit bei etwa 700° gebildet, wie Hyslop und Roosksby in ihrem Schema für den Übergang von Kaolinit in Mullit angeben.

3. Unterschiede in den Debye-Spektren von Mullit verschiedener Herkunft können möglicherweise erklärt werden durch feste Lösungen von $(TiO_2 + Fe_2O_3)$, gerade wie es zur Erklärung der verschiedenen optischen Eigenschaften[2]) angenommen wurde.

4. Debye- und Drehaufnahmen von Mullit ergeben für die Achsenlängen $a_1\ b_1\ c_1$ ungefähr $a_1 = a$, $b_1 = b$, $c_1 = c/2$. a, b, c sind dabei die Achsenlängen für Sillimanit[3]). Für die Raumgruppe ergibt sich wahrscheinlich V_h^1. Unter der Annahme, daß Dichte und Formel von Mullit richtig sind, ist es unmöglich, die Struktur zu bestimmen.

---

1) Bauxit 4718 gebr. Al_2O_3 58%; SiO_2 33%. 1·1 Formel gibt $\frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 1{,}66$; da $33 \times 1{,}66 = 54$ bleibt 4% freies Al_2O_3. — 3·2 Formel gibt $\frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 2{,}54$; da $58 \times 1/2{,}54 = 23$ bleibt 10% freies SiO_2.

2) Bowen and Grieg, loc. cit.

3) Taylor, Z. Krist. 68, H. 6, 504. 1928.

Manchester, Février 1933.

Reçu le 10 Février 1933.

Über die Kristalle von Chlor-, Brom- und Jodhydraten des Ephedrins und Pseudoephedrins.

Von

B. Goßner und H. Neff in München.

(Mit 2 Textfiguren.)

Einleitung und Inhaltsübersicht.

Es werden die Kristalle, einschließlich der Eigenschaften ihres Gitters, der Chlor-, Brom- und Jodhydrate der razemischen Ephedrin- und Pseudoephedrinbasen untersucht.

Es ergibt sich zunächst der Fall einer bemerkenswerten Ähnlichkeit der Kristallform von Isomeren. Die Isomerie kennzeichnet sich damit als vorwiegend räumliche, die nicht gleichzeitig den sonst bei molekularer Verschiedenheit üblichen Grad verschiedenen Verhaltens in chemisch-kristallographischer Hinsicht bewirkt. Die Darstellung der Konstitution in der Form

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ H \cdot & C & \cdot OH \\ & | & \\ H \cdot & C & \cdot NHCH_3 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ H \cdot & C & \cdot OH \\ & | & \\ CH_3NH \cdot & C & \cdot H \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Ephedrin — Pseudoephedrin

stellt tatsächlich in gewissem Sinne eine schwache, vorwiegend nur räumliche Isomerie dar, mit welcher die beobachtete Ähnlichkeit der Kristallform der genannten Salze in Einklang ist.

Weiterhin liefert die vergleichende röntgenographische Untersuchung der Kristallreihe einen Beitrag zur allgemeinen Kenntnis des Gitterbaues razemischer Verbindungen. Das einfache Molekül selbst enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Die hier untersuchten, zugehörigen Razemate stellen geeignete Beispiele in größerer Zahl dar, um zu erkennen, in welcher Weise das Paar spiegelbildlich gleicher Moleküle oder Radikale ein eigenes razemisches Gitter im allgemeinen zu bilden vermag.

1. Rac. Ephedrin-Chlorhydrat = $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$.

Monoklin-prismatisch[1]).

$$a:b:c = 1{,}887:1:1{,}894; \; \beta = 118°24'.$$

Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Kristalle zeigten die Formen $a\{100\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $\sigma\{10\bar{2}\}$, $m\{110\}$, bei tafeliger Ausbildung nach $\{100\}$.

	Ber.	Beob.
$a: c = (100):(001) =$	61°36′	61° 4′
$a: \varrho = (100):(10\bar{1}) =$	58°54′	58°52′
$c: \sigma = (001):(\bar{1}02) =$	—	×30°11′
$a: q = (100):(011) =$	—	×75°15′
$c: q = (001):(011) =$	—	×59° 2′
$a: m = (110):(100) =$	58°56′	58°30′
$\varrho: q = (\bar{1}01):(011) =$	74°52′	74°59′
$\sigma: q = (\bar{1}02):(011) =$	63°35′	63°29′
$m: q = (\bar{1}10):(011) =$	52°32′	52°40′

Spez. Gewicht 1,231. Spaltbarkeit nach (100) u. ($\bar{1}01$) vollkommen. Erste Mittellinie ist die b-Achse, zweite Mittellinie fast genau senkrecht zu (100); negativ. Ferner sind angenähert $2E = 120°$, $\alpha = 1{,}57$, $\beta = 1.61$.

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 13{,}27\,\text{Å} \qquad b = 7{,}04\,\text{Å} \qquad c = 13{,}44\,\text{Å}$$

mit $\beta = 118°24'$.

Für die Raumgruppenbestimmung stehen zur Verfügung die weiteren Parameter $P_{[110]} = 15{,}1$ Å, $P_{[011]} = 15{,}2$ Å, $P_{[101]} = 13{,}6$ Å und die Reflexionen 200, 300, 400, 500, 020, 040, 002, 004, 202, 402, $30\bar{2}$, $40\bar{2}$, $60\bar{2}$, $70\bar{2}$, $80\bar{2}$, $90\bar{2}$, 104, 106, $\bar{1}02$, $\bar{1}04$, 204, 206, $20\bar{2}$, $20\bar{4}$, $20\bar{6}$, $20\bar{8}$, 302, 304, 306, $30\bar{4}$, $30\bar{6}$, $30\bar{8}$, $3.0.\overline{10}$, 404, $40\bar{4}$, $40\bar{8}$, $4.0.\overline{10}$. Daraus ergibt sich die Zuordnung zu C_{2h}^5.

Der Elementarkörper enthält, bezogen auf die obige einfache Formel von Ephedrin-Chlorhydrat, vier Moleküle, mit dem zugehörigen Molekularvolumen $V = 276 \times 10^{-24}$ cm³.

---

1) Die Zuteilung zur Symmetrieklasse gründet sich bei diesem und den folgenden Salzen auf das Ergebnis von piezoelektrischen Versuchen nach dem Verfahren von Giebe und Scheibe durch Herrn Dr. A. Hettich.

2. Rac. Ephedrin-Bromhydrat = $C_{10}H_{15}ON \cdot HBr$.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}827 : 1 : 1{,}954;\ \beta = 119°25'.$$

Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Kristalle sind in den Formen und in ihrer Ausbildung durchaus denen des Hydrochlorides ähnlich (Fig. 1).

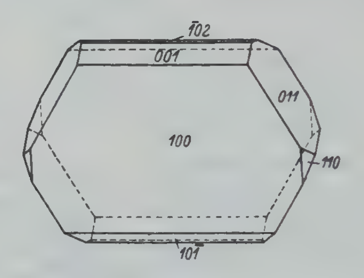


Fig. 1.

	Ber.	Beob.
$a : c = (100) : (001)$	—	×60°35′
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1})$	—	×56°46′
$c : \sigma = (001) : (\bar{1}02)$	32°36′	32°31′
$a : q = (100) : (011)$	75°36′	75°38′
$c : q = (001) : (011)$	—	×59°34′
$a : m = (100) : (110)$	57°52′	57°51′
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011)$	76°33′	76°20′
$\sigma : q = (\bar{1}02) : (011)$	64°45′	64°40′
$q : m = (011) : (110)$	30°24′	30°20′

Spez. Gewicht 1,444. Spaltbarkeit nach {100} u. {10$\bar{1}$} vollkommen, nach {$\bar{1}$02} deutlich. Erste Mittellinie ist die b-Achse, zweite Mittellinie im stumpfen Winkel β unter ungefähr 35° zur a-Achse geneigt; $2E$ sehr groß.

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 13{,}15\ \text{Å} \qquad b = 7{,}11\ \text{Å} \qquad c = 14{,}00\ \text{Å}$$

mit $\beta = 119°25'$.

Entsprechende Filme des Chlorhydrates und Bromhydrates haben große Ähnlichkeit, womit sich auch für das letztere die Zuordnung zu C_{2h}^5 ergibt. Auf eines der vier Moleküle trifft das Volumen $V = 285 \times 10^{-24}$ cm³.

3. Rac. Ephedrin-Jodhydrat = $C_{10}H_{15}ON \cdot HJ$.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}875 : 1 : 2{,}052; \ \beta = 120^\circ 24'.$$

Ein Teil der aus schwach saurer, wässeriger Lösung erhaltenen Kristalle entsprach in der Ausbildung den Kristallen des Chlor- und Bromhydrates. Andere Kristalle waren tafelig nach {001} und gleichzeitig in der Richtung der a-Achse verlängert. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\sigma\{10\bar{2}\}$.

	Ber.	Beob.
$a : c = (100) : (001)$	—	×59° 36′
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1})$	—	×55° 35′
$a : q = (100) : (011)$	75° 35′	75° 34′
$c : \sigma = (100) : (\bar{1}02)$	33° 14′	33° 24′
$c : q = (001) : (011)$	—	×60° 32′
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011)$	77° 55′	77° 55′
$\sigma : q = (\bar{1}02) : (011)$	65° 42′	65° 30′.

Spez. Gewicht 1,586. Spaltbarkeit nach {100} vollkommen. Erste Mittellinie ist die b-Achse, zweite Mittellinie im stumpfen Winkel β unter etwa 37° gegen die a-Achse geneigt; negativ; $2E$ sehr groß.

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 13{,}40 \text{ Å} \qquad b = 7{,}23 \text{ Å} \qquad c = 14{,}70 \text{ Å}$$

mit $\beta = 120^\circ 24'$ und mit vier Molekülen von der obigen Formel.

Aus der Ähnlichkeit der Filme mit den entsprechenden des Chlor- und Bromhydrates und den Reflexionen 200, 300, 400, 500, 600, 020, 040, 060, 002, 004, leitet sich die Zuordnung zur Raumgruppe C_{2h}^5 ab.

Dem einfachen Molekül kommt das Volumen $V = 307 \times 10^{-24}$ cm³ zu.

4. Rac. Pseudoephedrin-Chlorhydrat = $C_{10}O_{15}ON \cdot HCl$.

Rhombisch-dipyramidal.

$$a : b : c = 2{,}457 : 1 : 1{,}859.$$

Meist in der Richtung der b-Achse verlängerte, bisweilen auch nach {100} tafelige Kristalle mit den Formen $a\{100\}$, $c\{001\}$, $s\{201\}$, $x\{112\}$ (Fig. 2) aus saurer, wässerig-alkoholischer Lösung.

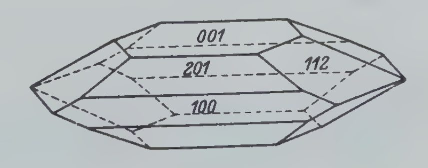


Fig. 2.

	Ber.	Beob.
$a:\ s = (100):(201)$	—	×33°30′
$a:\ x = (100):(112)$	74°31′	74°30′
$c:\ x = (001):(112)$	—	×45° 6′
$x:\ x = (112):(1\bar{1}2)$	82° 0′	82° 5′
$s:\ x = (201):(112)$	52°15′	52°16′
$s:\ x = (201):(\bar{1}12)$	80°23′	80°27′.

Spez. Gewicht 1,186. Spaltbarkeit nach {100} u. {001} vollkommen. Ebene der optischen Achsen ist (010), erste Mittellinie senkrecht (100); $2E$ angenähert 90°; positiv.

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 24{,}48\ \text{Å} \qquad b = 9{,}97\ \text{Å} \qquad c = 18{,}58\ \text{Å}.$$

Es berechnen sich für den Inhalt des Elementarkörpers 16 Moleküle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$. Das zugehörige Molekularvolumen ist $V = 283{,}5 \times 10^{-24}$ cm³.

Die $P_{[110]} = 26{,}2$ Å, $P_{[011]} = 21{,}2$ Å und $P_{[101]} = 30{,}7$ Å wurden für den Zweck der Raumgruppenbestimmung aus Schichtlinienabständen ermittelt. Weiterhin wurden die folgenden Reflexionen gefunden: 600, 800, 12.0.0, 14.0.0, 020, 040, 060, 004, 006, 008, 0.0.10, 401, 601, 10.0.1 (schw), 12.0.1, 14.0.1 (schw), 402, 602, 802, 10.0.2, 603 (schw), 10.0.3, 12.0.3, 404, 604, 804, 204 (schw), 205, 2.0.10, 403 (schw), 405, 406, 408, 409, 4.0.10, 4.0.12, 012 (schw), 014, 016, 018 (schw), 0.1.10, 024, 026 (schw), 028, 038, 042, 120, 220, 240, 260 (schw), 320 (schw), 340, 420, 440. Die zugehörigen Auslöschungsgesetze lauten: Reflexe (hkl) mit »$h+k+l$ = ungerade Zahl« sind vorhanden; Reflexe $(hk0)$ mit »k ungerade», Reflexe $(0kl)$ mit »l ungerade« und Reflexe $(h0l)$ mit »h ungerade« fehlen.

Mit diesen Kennzeichen ergibt sich die Zuordnung zur Raumgruppe V_h^{15}, mit den folgenden zusammengehörigen Koordinatenwerten:

$$\begin{array}{llll} m,\ n,\ p & \bar{m}+\tfrac{1}{2},\ n+\tfrac{1}{2},\ \bar{p} & m+\tfrac{1}{2},\ \bar{n},\ \bar{p}+\tfrac{1}{2} & \bar{m},\ \bar{n}+\tfrac{1}{2},\ p+\tfrac{1}{2}, \\ \bar{m},\ \bar{n},\ \bar{p} & m+\tfrac{1}{2},\ \bar{n}+\tfrac{1}{2},\ p & \bar{m}+\tfrac{1}{2},\ n,\ p+\tfrac{1}{2} & m,\ n+\tfrac{1}{2},\ \bar{p}+\tfrac{1}{2}. \end{array}$$

Es ergibt sich hierbei für

$$\begin{aligned} hk0 &: (1+e^{\pi ik})\cdot[\cos 2\pi\,(mh+nk) + e^{\pi ih}\cdot\cos 2\pi\,(mh-nk)], \\ 0kl &: (1+e^{\pi il})\cdot[\cos 2\pi\,(nk+pl) + e^{\pi ik}\cdot\cos 2\pi\,(nk-pl)], \\ h0l &: (1+e^{\pi ih})\cdot[\cos 2\pi\,(mh+pl) + e^{\pi il}\cdot\cos 2\pi\,(mh-pl)]. \end{aligned}$$

5. Rac. Pseudoephedrin-Bromhydrat = $C_{10}H_{15}ON \cdot HBr$.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}068 : 1 : 2{,}071;\ \beta = 116°51'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $s\{102\}$, selten $\sigma\{10\bar{2}\}$. Nach a tafelige Kristalle (Fig. 1) aus wässerig-alkoholischer Lösung.

	Ber.	Beob.
$a : c = (100) : (001)$	63° 9′	63°32′
$a : \sigma = (100) : (10\bar{2})$	—	×86°52′
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1})$	58°21′	58°14′
$a : s = (100) : (102)$	43° 9′	43°23′
$a : q = (100) : (011)$	—	×77°35′
$c : q = (001) : (011)$	—	×61°35′
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011)$	75°36′	75°37′
$q : \sigma = (011) : (\bar{1}02)$	65°39′	65°20′
$q : s = (011) : (102)$	63°26′	63°24′.

Spez. Gewicht 1,403. Spaltbarkeit nach $\{100\}$ u. $\{10\bar{1}\}$ vollkommen, nach $\{10\bar{2}\}$ deutlich. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu $\{010\}$, die zweite Mittellinie nicht erkennbar geneigt gegen die Normale zu (100); $2E = 125°$ angenähert; negativ.

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 13{,}87\ \text{Å} \qquad b = 6{,}80\ \text{Å} \qquad c = 14{,}04\ \text{Å}$$

mit $\beta = 116°51'$, abgeleitet aus den Reflexen von (100), (010) u. (001).

Es wurden ferner gemessen $P_{[011]} = 15{,}6$ Å und $P_{[101]} = 14{,}6$ Å. In Verbindung mit den beobachteten Reflexen 200, 300, 400, 600, 700 bez. 020, 040, 060 bez. 004, 006, 008, folgt die Zuordnung zu C_{2h}^5, mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$ für die Gleitspiegelungsebenen. Das Ergebnis findet eine Bestätigung in der Vergleichung mit dem isomorphen Jodhydrat und mit den drei in ihrem Gitter nahe verwandten Halogeniden des razemischen Ephedrins.

6. Rac. Pseudoephedrin-Jodhydrat = $C_{10}H_{15}ON \cdot HJ$.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}920 : 1 : 2{,}099;\ \beta = 114°46'.$$

Das Jodhydrat haben H. Emde u. F. Spaenhauer[1]) schon gemessen. Die neuen Messungen, auf deren Wiedergabe verzichtet werden

1) Helv. chim. Acta 13. 1930.

kann, stimmen mit ihren Angaben überein. Die Aufstellung haben wir jedoch abgeändert, entsprechend dem pseudohexagonalen Charakter der Zone [010]. Die neuen Indizes (hkl) leiten sich gemäß den Beziehungen $2h = h_1 + l_1$, $2k = k_1$, $l = -h_1$ aus den früheren ($h_1 k_1 l_1$) ab.

Spez. Gewicht 1,550. Spaltbarkeit nach {100} u. {$\bar{1}$01} vollkommen. Erste Mittellinie ist die b-Achse, die zweite Mittellinie ist in angenäherter Messung unter 70—75° im stumpfen Winkel β gegen die c-Achse geneigt; $2E$ ungefähr 120°; negativ.

Aus den Reflexionen 200, 300, 400, 600, 700, bez. 020, 060, bez. 002, 004, 006 sind die Gitterkonstanten

$$a = 13{,}49\ \text{Å} \qquad b = 6{,}97\ \text{Å} \qquad c = 14{,}62\ \text{Å}$$

mit $\beta = 114°26'$ abgeleitet.

Außer den genannten Reflexionen wurden als entscheidend für die Zuordnung zur Raumgruppe C_{2h}^5 noch beobachtet 511, 711, 911, 51$\bar{1}$, 71$\bar{1}$, 102, 104, 106, 108, $\bar{1}$02, $\bar{1}$04, $\bar{1}$06, $\bar{1}$08, 202, 206, 20$\bar{4}$, 20$\bar{8}$, 2.0.$\bar{1}\bar{0}$, 302, 304, 306, 50$\bar{2}$, 702, 70$\bar{2}$, 304, 504, 60$\bar{4}$, 70$\bar{4}$.

7. Allgemeine Ergebnisse.

Zunächst sind einige Feststellungen zu machen, die sich bei der Vergleichung der untersuchten Kristalle ergeben.

In der Reihe der Ephedrinsalze ist der Fall der Isomorphie aller drei Halogenide gegeben gegenüber der häufigeren Tatsache, daß dem Jodid ein abweichendes Verhalten zukommt. In der Gruppe der Pseudoephedrinsalze liegt keine vollständige isomorphe Reihe vor. Es trennt sich aber nicht, wie üblich, das Jodid ab, sondern es sind dieses und das Bromid isomorph, während dem Chlorid eine andere Kristallform zukommt.

Von größerer Bedeutung ist die Tatsache, daß, abgesehen von dem eben genannten Chlorid, die Salze der beiden Isomeren eine Ähnlichkeit der Kristallform aufweisen, wie diese sonst nur bei isomorphen Stoffen gegeben ist. Die vergleichende kristallographische Untersuchung führt zur Schlußfolgerung, daß im Falle der beiden Ephedrinbasen eine Isomerie geringeren Grades hinsichtlich des chemischen Verhaltens vorliegt, nachdem gerade die Kristallform im allgemeinen als besonders deutliches Kennzeichen einer stofflichen Verschiedenheit erscheint. Die einfachste räumliche Isomerie, welche die Beziehung zwischen den beiden Antipoden bei optisch aktiven Stoffen kennzeichnet, erhält im chemischen Verhalten keinen Ausdruck; sie äußerst sich vor allem als kristallographische Isomerie. Bei den beiden Ephedrinbasen ist natürlich nicht der gleiche niedrige Grad einer chemischen Isomerie erreicht. Die vorliegende

Art der Verschiedenheit führt aber auch nicht zu der üblichen Stufe der Verschiedenheit der Kristallform entsprechender Salze. Es ist in den untersuchten Salzen ein Fall räumlich verschiedener Konfiguration der Moleküle von Isomeren vertreten, denen angesichts der Ähnlichkeit der Kristallform nur mäßige Verschiedenheit in chemischer Hinsicht zukommt. Bemerkenswert erscheint ferner die Tatsache, daß bei den fünf monoklinen Salzen auch die Orientierung der 1. und 2. Mittellinie fast gleich ist.

Die Orte der Atome im Gitter im einzelnen zu bestimmen, ist nicht möglich. Aber es lassen sich einige allgemeine Angaben über ihre Verteilung machen, die ihrerseits Schlußfolgerungen bezüglich des Kristallbaues von razemischen Verbindungen ermöglichen.

In der Raumgruppe C_{2h}^5 finden sich 4×2 Symmetriezentren. In diese Orte kann kein Sauerstoff- oder Stickstoffatom, auch nicht ein anderes einzelnes Atom des Ephedrinrestes fallen, weil es nicht möglich ist, daß sich diese paarweise zentrisch-symmetrisch innerhalb des einzelnen Moleküles wiederholen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in solche Symmetriezentren die vier Halogenatome fallen, etwa nach 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, damit der Forderung einer möglichst gleichmäßigen Verteilung genügt wird. Die Punktgruppierung stellt ein allseits flächenzentriertes Elementarparallelepiped dar.

Die Ecken der gesamten Symmetriezentren bestimmen Teilkörper mit den Kantenlängen $\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}$. Daß je ein solcher Teilkörper die Masse eines Ephedrinrestes aufnimmt, erscheint wiederum wahrscheinlich. Es seien dies z. B. Teilparallelepipede mit Schwerpunkten in $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$. Die jeweiligen Grenzebenen bestimmen den Raum, innerhalb dessen sich der Hauptbestand eines einzelnen Ephedrinmoleküles verteilt. Die Schwerpunkte $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ usw. sind von den oben genannten vier Symmetriezentren tetraederartig umstellt. Einen flächenzentrierten Körper bestimmen diese Punkte nicht, im Gegensatz zu den Punkten $\frac{1}{4}0\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}0\frac{3}{4}$, die aus diesem Grunde auch noch als Orte für den Schwerpunkt je eines Ephedrinrestes in Betracht kämen. Wenn auch genauere Angaben bezüglich der Atomlagen nicht zu erbringen sind, so ergibt sich doch aus der Kenntnis der Eigenschaften der Raumgruppe die Tatsache, daß entsprechend den Gleitspiegelebenen $(010)_{\frac{1}{4}}$ u. $(010)_{\frac{3}{4}}$ die Atome im Kristalle sich so gruppieren, daß eine Zusammenfassung zu zweierlei Molekülen von spiegelbildlicher Gleichheit möglich ist, es sind beispielsweise spiegelbildlich gleich die beiden Moleküle um die Schwerpunkte $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ u. $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$.

Bezüglich der Bildung und des Baues der Kristalle razemischer Verbindungen leiten sich mit diesem Ergebnis für den vorliegenden Fall die folgenden allgemeinen Vorstellungen ab: Die Bildung solcher Kristalle aus zwei Stoffen mit spiegelbildlicher Gleichheit der Moleküle ist möglich, weil es Kristallgitter mit spiegelbildlich gleichen Teilbereichen gibt, und sie vollzieht sich, indem die beiden Molekülarten entsprechend den beiden Teilbereichen sich dem Gitter einfügen. Damit erscheint es klar, daß der razemische Kristall sein eigenes, von jenem der beiden Komponenten verschiedenes Gitter mit verschiedenem Schmelzpunkt hat. Eine solche Vereinigung zweier verschiedener Moleküle innerhalb einer entsprechend beschaffenen Gitterart findet in dem Begriff der mechanischen, submikroskopischen Verwachsung der beiden optischen Antipoden nicht die zutreffende Bezeichnung. Sie entspricht vielmehr dem Vorgang der Bildung eines eigenen Gitters, für welche bei Stoffen mit spiegelbildlich gleichem Molekül die Möglichkeit in der Natur der Kristallgitter gegeben ist.

Das Pseudoephedrin-Chlorhydrat ist in seiner Kristallform von den anderen fünf Salzen wesentlich verschieden. Die Raumgruppe V_h^{15} enthält wie C_{2h}^5, die Raumgruppe der letzteren, neben Symmetriezentren nur Gleitspiegelungsebenen und Schraubenachsen. Sie ist die einzige Raumgruppe dieser Art, welcher also Spiegelebenen und Drehungsachsen nicht zukommen, bei einfachem rhombischem Translationsgitter $[a, b, c]$. Diese Eigenschaft bestimmt dann die Möglichkeit des Eintrittes von spiegelbildlich gleichen Molekülen mit je gleicher Anzahl in das Kristallgitter.

In V_h^{15} sind acht Symmetriezentren vorhanden. Es sind aber jetzt 16 Chloratome unterzubringen. Acht davon in diesen Symmetriezentren und die restlichen acht in $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ usw. würden eine gleichmäßige Verteilung im Gitter bedeuten, anderseits aber auch die Aufteilung in drei strukturell verschiedene Arten. Bei Unterbringung aller Atome in allgemeine Punktlagen sind zwei Arten von Chloratomen vorhanden.

Die ersteren 16 Orte sind verteilt wie die Ecken von (8+8) spitzen Dipyramiden, deren Schwerpunkte in $0\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ usw., bez. $\frac{1}{4}00$ usw. liegen, zugleich mit größtem Abstand $\left(=\frac{a}{2}\right)$ zweier Ecken in der Richtung [100]. Die dazu senkrechte rechtwinkelige Basis hat Kanten von der Länge $\frac{b}{2}$ und $\frac{c}{2}$. Jeder so durch sechs Eckpunkte bestimmte Raum ist geeignet zur Aufnahme des Atombestandes eines Ephedrinrestes, innerhalb dessen kein Symmetriezentrum liegen darf. Von solchen acht Molekülen ist die eine Hälfte das Spiegelbild der anderen. Das einzelne Radikal der Pseudoephedrinbase erscheint von sechs Chloratomen umstellt. Im

Falle eines Ionengitters wird in der Richtung der *b*-Achse der Durchmesser des Ephedrinradikales längs der einzelnen Geraden, auf welcher zwei Chloratome liegen, sehr klein, im Gegensatz zu der größten Ausdehnung in den dazu senkrechten Netzebenen (010).

Wenn die Gruppierung der Chloratome und der Ephedrinradikale in der Art der genannten Gitterpunkte sich gestalten würde, so wäre die Forderung einer möglichst gleichmäßigen Verteilung befriedigt. Es hat wenigstens die Annäherung an eine solche Beschaffenheit des Gitters eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Die allgemeine Vorstellung, wie in der Beteiligung des Paares spiegelbildlich gleicher Radikale das eigene Gitter der razemischen Verbindung sich aufbaut, ergibt sich auch ohne die Kenntnis der Atomlagen im einzelnen. Die zugehörige Raumgruppe bietet in den Gleitspiegelungsebenen, wie bei den fünf anderen, unter sich ähnlichen Kristallen, die Möglichkeit des Eintrittes spiegelbildlich gleicher Moleküle in struktureller Gleichwertigkeit.

Wir wollen nicht versäumen, unseren Dank auch an dieser Stelle der Firma E. Merck in Darmstadt auszusprechen, die in freundlichem Entgegenkommen die Stoffe für die Untersuchung geliefert hat. Die Unterstützung durch Herrn Dr. O. Kraus hatten wir bei der Herstellung der Drehspektrogramme.

Eingegangen den 17. März 1933.

The Crystal Structure of Ammonium Hydrogen Fluoride, NH_4HF_2.

By

Linus Pauling in Pasadena.

(With 6 figures.)

Hassel and Luzanski[1]) have recently published extensive data obtained from rotation and Röntgen-goniometric photographs of the orthorhombic crystal NH_4HF_2, with the statement that they had not been successful in determining the atomic arrangement from these data, and would not have the opportunity to continue the investigation in the near future. Making use of the concept of the hydrogen bond, I have formulated a structure which accounts satisfactorily for their observed intensities of X-ray reflections and which explains the properties of the crystal, in particular the lack of isomorphism with potassium hydrogen fluoride.

Hassel and Luzanski obtained quadratic tabular crystals on evaporation of an aqueous solution containing excess hydrogen fluoride. Laue photographs with the incident beam normal to the basal plane showed rhombic symmetry, with, however, appreciable approximation to ditetragonal symmetry. The unit of structure has the dimensions

$$a = 8.33 \text{ Å}$$
$$b = 8.14 \text{ Å}$$
$$c = 3.68 \text{ Å},$$

containing four NH_4HF_2, and the space group was reported to be V_h^{13}. The authors tabulate visual estimates of intensities from five Röntgen-goniometric photographs.

A Discussion of the Hydrogen Bond and the Formulation of the Structure.

About ten years ago it was pointed out independently by Huggins[2]) and by Latimer and Rodebush[3]) in Berkeley that a number of phe-

1) O. Hassel and N. Luzanski, Z. Krist. 83, 448. 1932.

2) M. L. Huggins, quoted by G. N. Lewis, "Valence", 1923.

3) W. M. Latimer and W. H. Rodebush, J. Am. chem. Soc. 42, 1419. 1920.

nomena, such as, for example, the polymerization of water, hydrogen fluoride, etc., are explained by the assumption that a hydrogen atom can sometimes form a bond with each of two atoms, and hold them together. It was assumed at first that these bonds were Lewis shared-electron-pair bonds, the structure of the acid fluoride ion HF_2' being represented as $:\ddot{F}:H:\ddot{F}:'$. In 1928 it was discovered[1]) that according to the quantum mechanics hydrogen is incapable of forming two covalent bonds. However, in a compound having ionic character, with the hydrogen atom ionized to a bare proton, the proton can attract more than one negative ion to it; since the radius of the proton is negligibly small, not more than two negative ions of appreciable size can simultaneously come into contact with the proton, whose coordination number is consequently limited to the value two. This recognition of the ionic character of the hydrogen bond has thrown much light on it, accounting for its most striking properties. Thus only the most electronegative atoms would be expected to form hydrogen bonds, in agreement with observation. The two most electronegative atoms[2]), fluorine and oxygen, form hydrogen bonds with ease, as in $(HF)_x$, $(H_2O)_x$, HF_2', HO_2''' (in diaspore, $AlHO_2$; staurolite, $H_2FeAl_4Si_2O_2$; etc.), $(HCOOH)_2$, etc. Nitrogen shows a smaller though still noticeable tendency to form hydrogen bonds, in NH_3, the amines, acid amides, etc. The stability of the wurtzite-type structure for NH_4F is due to the existence of hydrogen bonds between nitrogen and each of the four fluorine ions surrounding it tetrahedrally, as verified by the energy calculations of Sherman[3]).

In predicting a structure for NH_4HF_2 we make the following assumptions:

1. We expect linear HF_2' groups as in $NaHF_2$ and KHF_2, with the $H—F$ distance equal to 1.2 ± 0.1 Å.

2. We further expect hydrogen bonds between nitrogen and four surrounding fluorine ions. The fluorine ions should be approximately tetrahedrally arranged about the nitrogen ion, at a distance of about 2.63 Å, as in NH_4F.

3. The structure should be related to that of the tetragonal crystal KHF_2. For the Laue photograph on (001) of NH_4HF_2 is described as showing approximate ditetragonal symmetry, and the dimensions of the unit of structure of KHF_2, $2a = 8.60$ Å and $c/2 = 3.53$ Å, bear a simple approximate relation to those for NH_4HF_2.

1) L. Pauling, Pr. Nat. Acad. Washington 14, 359. 1928.

2) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. 54, 3570. 1932.

3) J. Sherman, Chem. Rev. 11, 93. 1932.

On examining the KHF_2 structure we observe that each potassium ion is surrounded by eight fluorine ions at the corners of a twisted cube, no four of them forming an approximately regular tetrahedron. If, however, we make each (001) layer of HF_2' ions like the one above (so that the unit of structure has $c = 3.53$ Å rather than 7.06 Å), the

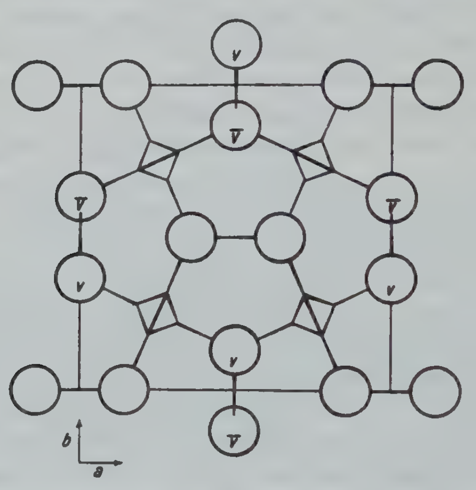


Fig. 1. The structure of NH_4HF_2. Circles represent F, tetrahedra N.

eight fluorine ions lie at the corners of a right square prism; and on replacing the potassium ions by ammonium groups and bringing four of the fluorine ions closer to the nitrogen than the other four, we obtain a structure of the postulated type. This distortion may be made in either of two ways, one of which, however, retains tetragonal symmetry[1]). The other structure, which is the structure of NH_4HF_2, is shown in Fig. 1.

It is seen for this structure that (100) is a reflection plane, (010) a glide plane with translation $a/2$, and (001) a glide plane with translation $a/2 + b/2$. The space group is accordingly V_h^7—*Pman*. The absent reflections required by V_h^7 are $(h0l)$, h odd, and $(hk0)$, $h+k$ odd. Hassel and Luzanski report no reflections of the second class. However, they list (102) in Table V as s.s.schw. This reflection, if real, eliminates this space group and the suggested structure; I believe, however, in view of the reasonableness of the structure and the simple and direct way in which it has been derived, as well as of the fact that although thirty reflections of the type $(h0l)$, h even, were observed, only one apparently

1) The tetragonal form of NH_4HF_2 reported by Des Cloizeaux, if it exists, may well have this structure.

very very weak reflection $(h0l)$, h odd, is recorded, that this reflection does not exist (the spot on the film being possibly a $CuK\beta$ reflection from some other plane, or having some similar origin). The space group V_h^{13} suggested by Hassel and Luzanski requires only the absences $(hk0)$, $h+k$ odd.

The structure is given by the following atomic coordinates (interchanging Wyckoff's b and c axes):

$$\begin{array}{lll} 4\,N & \text{in } 4g: & \frac{1}{4}\frac{1}{4}z,\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}z,\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\bar{z},\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\bar{z}; \\ 4\,F_1 & \text{in } 4e: & w00,\ \bar{w}00,\ \frac{1}{2}+w\frac{1}{2}0,\ \frac{1}{2}-w\frac{1}{2}0; \\ 4\,F_2 & \text{in } 4h: & \frac{1}{2}uv,\ \frac{1}{2}\bar{u}\bar{v},\ 0\frac{1}{2}-uv,\ 0\frac{1}{2}+u\bar{v}; \end{array}$$

with the approximate parameter values u, $w = 0.13 - 0.14$; $v = 0.14$; $z = 0.57$.

The Evaluation of the Parameters from Intensity Data.

The roughly estimated intensity values for $CuK\alpha$ reflections reported by Hassel and Luzanski are sufficient to permit the evaluation of w and u with a probable error of about ± 0.005 and of v and z to about ± 0.010.

In calculating intensities I have used the formula

$$I = \text{Constant} \cdot \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2\sin 2\vartheta} \cdot F^2,$$

the structure factor F for the four classes of planes having the values

I $F = 4\,f_F \sin 2\pi ku \sin 2\pi lv$ for h odd, k even;

II $F = 4\,f_{NH_4} \cos 2\pi\left(\frac{h+k}{4}+lz\right) - 4\,f_F \sin 2\pi ku \sin 2\pi lv$ for h even, k odd;

III $F = 4\,f_F(\cos 2\pi hw - \cos 2\pi ku \cos 2\pi lv)$ for h odd, k odd;

IV $F = 4\,f_{NH_4} \cos 2\pi\left(\frac{h+k}{4}+lz\right) + 4\,f_F\,(\cos 2\pi hw + \cos 2\pi ku \cos 2\pi lv)$ for h even, k even.

The f-values used for fluorine are those given by Pauling and Sherman[1]) for F'; for nitrogen in ammonium the values given in Table I, obtained by adding to Pauling and Sherman's values for N the difference between O'' and O (to correct roughly for the extra electrons provided by the hydrogen atoms), were used. No temperature factor was introduced; in consequence the calculated intensities for planes with large $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$

1) L. Pauling and J. Sherman, Z. Krist. 81, 1. 1932.

values are somewhat too large. This was taken into account in making intensity comparisons in determining the parameters.

Table I.
f_0-values for ammonium nitrogen.

$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
f_0	8.11	6.01	3.96	2.65	1.99	1.68	1.55	1.50	1.43	1.36	1.27	1.17	1.09	0.99

The f_0-values of Table I are in rough agreement with the f-values obtained experimentally from NH_4Cl by Wyckoff and Armstrong[1]), which, however, fall off more rapidly with increasing $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ because of the temperature factor.

The intensities of reflections ($h00$) depend only on the parameter w, and of ($0k0$) on u, so that these parameters can be easily evaluated separately. In Table VI of Hassel and Luzanski the observed intensities are reported to be:

Table II.

$h, k =$	2	4	6	8	10
$h00$	—	st.	m.	st.	s.schw.
$0k0$	s.schw.	st.	m. —	st.	—

From Fig. 2 it is seen that (800) = (400) and (080) = (040) require w and u to lie near 0.125. The observations (200) absent and (020) s.schw. indicate values near 0.135 for w and u; while (600) > (060) and (10.0.0) > (0.10.0) require w to be appreciably greater than u. A lower limit of 0.128 is set for u by the inequality (060) > (020), and an upper limit of 0.147 for w by (10.0.0) > (200). The parameters can accordingly be given the values $w = 0.142 \pm 0.005$ and $u = 0.132 \pm 0.005$ with considerable confidence.

The value of v is verified by the observed intensities from Table V for planes (hkl) with h odd and k even:

121 st.+	141 s.s.schw.	161 schw.	181 abs.
321 m.+	341 s.s.schw.	361 s.schw.	
521 m.+	541 abs.	561 s.schw.	

These reflections all involve the factor $\sin v$, which need not be evaluated in discussing relative intensities in their dependence on u. From Fig. 3

1) R. W. G. Wyckoff and A. H. Armstrong, Z. Krist. 72, 319. 1930.

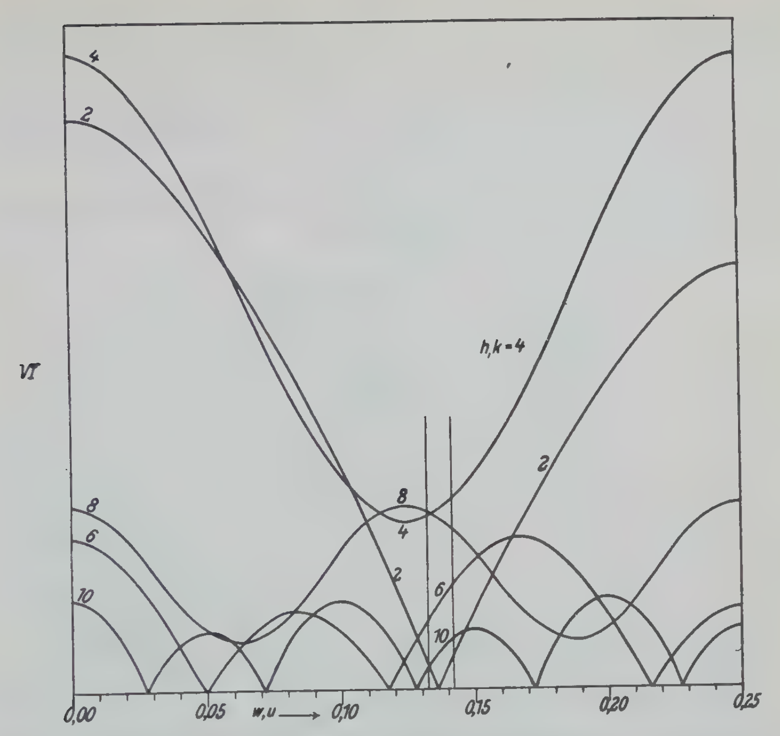


Fig. 2. Curves showing square-root of intensity of reflection for ($h00$) and ($0k0$) as functions of the parameters w and u, respectively.

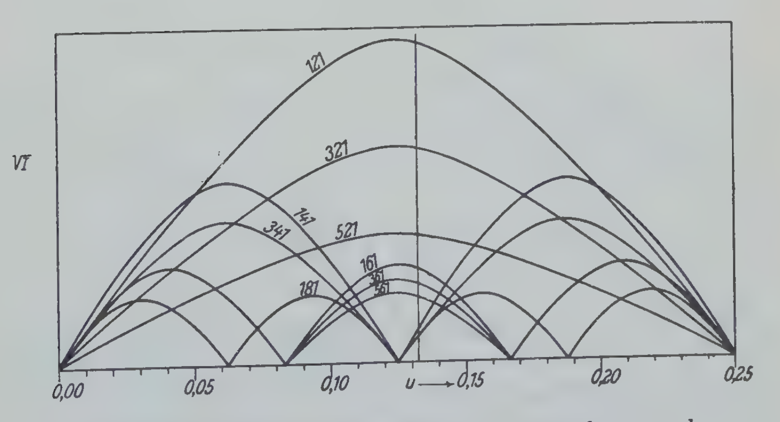


Fig. 3. Some intensities the ratios of which depend on u only.

it is seen that u must lie in the neighborhood of 0.125, the inequality (561) > (141) placing it between 0.111 and 0.139. If it be assumed that the ratio s.schw./s.s.schw. lies between 2 and 25, u is fixed to the region $0.130 \leqq u \leqq 0.135$ (or $0.115 \leqq u \leqq 0.120$), substantiating the previously selected value $u = 0.132 \pm 0.005$.

An approximate value of v can be obtained from the data for planes of type III (h odd, k odd) from Table III:

	330 s.s.schw.
111 m.+	331 s.schw.
112 st, m++.	332 m+, m++.
113 m++.	333 m+.
114 m+.	334 m+, m.

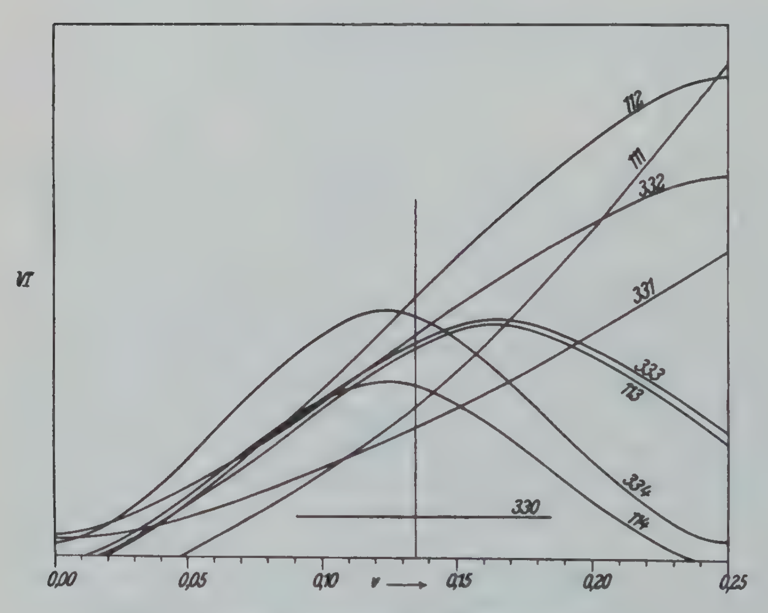


Fig. 4. Intensity curves for the determination of v.

From Fig. 4 it is seen that the observation (114) $\geqq$ (111) requires $v \leqq 0.14$. A lower limit for v cannot be given with certainty, though the relations (332) $\geqq$ (333) $\geqq$ (334) can hardly be accounted for if v falls below 0.125. The value $v = 0.135 \pm 0.010$ may consequently be accepted with considerable confidence.

Knowing the values of *w*, *u*, and *v*, we may use data for planes of Class IV to find *z*. In Table III there are given the observed intensities

001 s.st.++	220 s.st.++	440 st.+, s.st.
002 s.st.++	221 s.st.++, s.st.+	441 s.st.++
003 —	222 m.	442 schw., s.schw.
004 s.s.schw.	223 m.	443 m+, m—, s.schw.
	224 s.schw.	

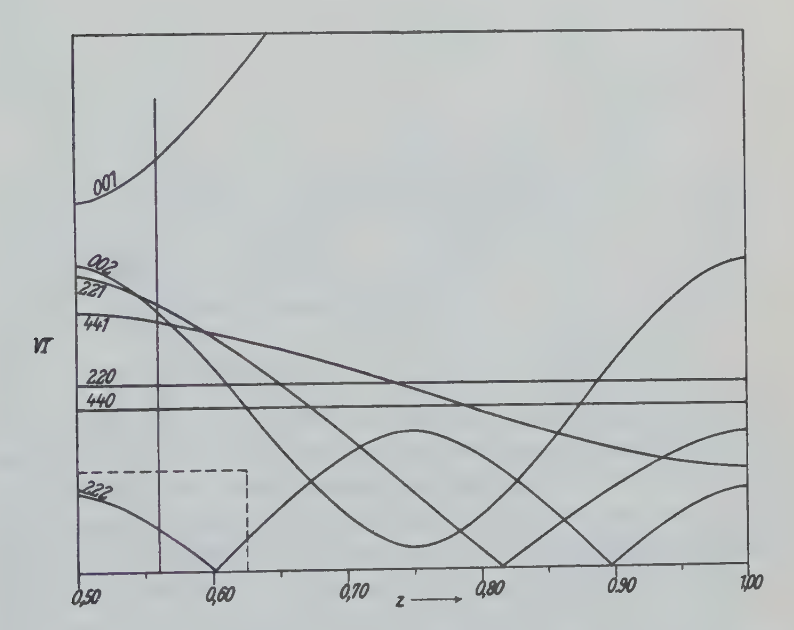


Fig. 5. Intensity curves for the determination of *z*.

(Note that the intensities as reported are not completely reliable, three different estimates being reported for the form {443}.) From Fig. 5 it is seen that the parameter *z* must lie in the neighborhood of 0.5, and from Fig. 6, representing on a larger scale the region in the rectangle in the lower left corner of Fig. 5, that *z* must be equal to about 0.56. This value does not lead to perfect agreement with observation, (003), (004), and (224) having different intensities, rather than the same as calculated. Changing *z* in either direction from 0.56, however, increases the discrepancies (which are probably due to small errors in the other parameter values), so that we accept the value $z = 0.560 \pm 0.010$.

Calculated and observed intensities for all of the reflections given by Hassel and Luzanski are listed in Tables III to VII, the numbers

being the same as for their tables. The forms are listed for each table in order of decreasing calculated intensity. It is seen that the agreement is in general excellent, especially for the stronger reflections. In the case of very weak reflections a very small change in parameter

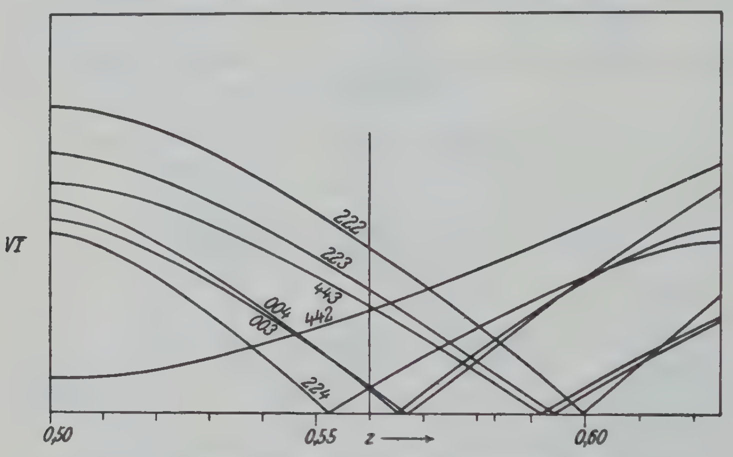


Fig. 6. Intensity curves for the determination of z.

values or in f-values causes a large relative change in calculated intensities, so that for these reasons complete agreement is not expected in this region. Some of the few remaining discrepancies are no doubt to be attributed to errors in the reported observed values; thus in Table III {443} is reported as v.w., m—, and m+, and {334} as m+, m, and v.w.; while {660} is reported as v.w. in Table III and m+ in Table VI.

Table III. Equator [110].

hkl	Calculated	Observed	*hkl*	Calculated	Observed
001	147.1	v.st.++	662	5.90	m++
002	68.2	v.st.++	111	4.54	m+
221	62.5	v.st.++(v.st.+)	331	3.76	w (w—, v.w.)
441	56.5	v.st.++	222	2.56	m
220	31.6	v.st.++	553	2.28	v.v.w.
440	27.9	v.st.(st.+)	223	1.02	m
112	15.0	st.(m++)	443	0.69	v.w (m—, m+)
334	13.6	m+(m, v.w.)	442	.49	v.w. (w)
332	11.1	m++ (m+)	330	.41	v.v.w.
333	10.2	m+	552	.41	v.v.w. (w, v.w.)
660	10.2	v.w.	003	.11	abs.
113	9.99	m++	224	.04	v.w.
114	6.81	m+	004	.03	v.v.w.

Table IV. Equator [100].

hkl	Calculated	Observed	hkl	Calculated	Observed
021	295.5	v.st.++	022	6.20	w
001	147.1	v.st.++	063	4.97	w+
002	68.2	v.st.++	024	4.58	v.w.
042	34.5	st.	060	4.08	w
061	31.0	st.	081	3.65	v.w.
080	29.3	m	041	3.17	w
040	26.2	m+	062	1.06	v.v.w.
044	19.3	m—	020	0.81	v.w.
023	12.1	w+	004	.03	v.v.w.
043	9.99	w+			

Table V. Equator [010].

hkl	Calculated	Observed	hkl	Calculated	Observed
201	173.7	v.st.++	403	18.1	m
001	147.1	v.st.++	404	16.1	w
002	58.2	v.st.++	600	10.3	m—
601	34.0	m+	204	6.40	w
400	32.4	m+	802	4.97	m
401	26.5	m+	402	3.53	v.w.
800	23.3	m+	801	1.69	w
202	18.8	m	004	0.03	v.v.w.

Table VI. Equator [001].

hkl	Calculated	Observed	hkl	Calculated	Observed
310	222.0	st.++	640	7.78	st.—
130	201.9	st.++	390	7.24	m—
240	126.1	st.++	260	5.29	m++
420	101.4	st.++	570	5.24	m++
400	32.2	st.	530	4.12	v.w.
150	31.6	st.+	060	4.08	m—
220	31.6	st.	910	3.03	v.v.w.
080	29.3	st.	680	2.82	v.w.
040	26.2	st.	480	2.46	w
800	23.3	st.	10.0.0	2.37	v.w.
510	19.9	st.	490	2.34	w+
730	15.0	st.	350	1.80	v.w.
370	14.8	st.	930	1.72	m:
620	14.1	st.	020	0.81	v.w.
460	12.1	st.	950	.77	w
600	10.3	m+	710	.64	v.v.w.
660	10.2	m+	330	.41	v.v.w.
750	9.55	st.—	860	.07	v.w.

Table VII. First Layer [001].

hkl	Calculated	Observed	*hkl*	Calculated	Observed
021	295.5	v.st.	361	3.24	v.w.
201	173.7	v.st.	041	3.17	m
311	95.6	v.st.	351	3.17	v.w.
131	70.7	st.+	571	2.86	m
211	65.8	st.+	721	2.59	v.w.
221	62.6	st.+	411	2.50	v.v.w.
441	56.5	st.+	271	2.37	w
121	51.4	st.+	421	2.25	m—
601	34.0	st.	561	2.16	v.w.
061	31.0	st.	251	2.02	v.w.
401	26.5	st.	801	1.69	w
321	22.6	m+	641	1.66	v.v.w.
151	16.0	st.+	711	1.56	v.v.w.
731	9.86	m+	231	1.46	w
371	9.30	m+	241	0.96	v.v.w.
431	9.00	m+	651	0.56	v.v.w.
511	8.07	m ++	141	0.50	v.v.w.
751	7.45	m	341	0.30	v.v.w.
451	5.76	w +	631	0.26	v.w.
281	4.78	m +	471	0.15	v.v.w.
161	4.71	w	621	0.07	v.w.
111	4.54	m	741	0.07	abs.
261	3.50	w			

Description of the Structure.

As discussed in its derivation, the structure found for NH_4HF_2, shown in Fig. 1, is related in a characteristic way to that of KHF_2, the changes being all such as are produced by the introduction of hydrogen bonds. Each nitrogen atom is surrounded by four fluorine ions at tetrahedron corners, two (F_1) at a distance of 2.75 ± 0.06 Å, and two (F_2) at 2.77 ± 0.06 Å, using the values of parameters determined from the X-ray data. This $N—F$ distance of 2.76 Å is 5% larger than that in NH_4F, 2.63 Å, indicating that the hydrogen bond in NH_4HF_2 is not so strong as in NH_4F. Placing the proton midway between the two F' ions in HF'_2, the parameter values lead to the distances $H—F_1 = 1.184 \pm 0.04$ Å and $H—F_2 = 1.184 \pm 0.06$ Å; the ranges reported for $NaHF_2$, 1.25 ± 0.10 Å, and KHF_2, 1.12 ± 0.10 Å, include this value, so that we do not know whether (as might be anticipated) the formation of two additional hydrogen bonds with nitrogen by each of the fluorine ions in HF'_2 weakens the $F'H^{\cdot}F'$ bonds and correspondingly increases the $H—F$ distance. The $H—F$ distance 1.184 Å in HF'_2 is 29% greater than

that 0.92 Å in HF, as determined from infrared bands. It would be interesting to know where the proton in the NHF bond is situated on the line between N and F; presumably it is considerably farther from N than in $NH_4^{\cdot}$ (0.94 Å)[1]), though still closer to it than to F. Unfortunately there seems to be no prospect of determining its position experimentally.

The three hydrogen bonds formed by F_1 are coplanar, and those formed by F_2 are nearly so.

It is probable that on heating NH_4HF_2 rotation[2]) of the $NH_4^{\cdot}$ ions is induced, with an accompanying gradual transition to a tetragonal structure with $a = b$, $w = u$, $v = 0$, and $z = \frac{1}{2}$, or a discontinuous transition to the KHF_2 structure (provided that fusion or sublimation does not occur below the transition temperature).

Summary.

The unit of structure of the orthorhombic crystal NH_4HF_2, containing four molecules, has $a = 8.33$ Å, $b = 8.14$ Å, $c = 3.68$ Å, space group V_h^7—$Pman$. The atomic positions are

$$
\begin{array}{llll}
4\,N \text{ in } 4\,g\text{:} & \pm(\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,z,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,z) & & z = 0.560 \pm 0.010; \\
4\,F_1 \text{ in } 4\,e\text{:} & \pm(w\,0\,0,\ \frac{1}{2}+w\,\frac{1}{2}\,0) & & w = 0.142 \pm 0.005; \\
4\,F_2 \text{ in } 4\,h\text{:} & \pm(\frac{1}{2}\,u\,v,\ 0\,\frac{1}{2}-u\,v) & & u = 0.132 \pm 0.005 \\
 & & & v = 0.135 \pm 0.010.
\end{array}
$$

Each nitrogen is attached to four fluorine ions at a distance of 2.76 Å by hydrogen bonds, and each fluorine ion to two nitrogen and one fluorine ion, the F—H distance in the linear HF_2 groups being 1.184 Å.

I wish to thank Mr. S. Weinbaum for making some of the intensity calculations.

1) R. Pohlman, Z. Physik 79, 394. 1932.
2) L. Pauling, Physic. Rev. 36, 430. 1930.

Communication No. 356 from the Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.

Received February 5th, 1933.

Röntgenographische Untersuchungen an einem Granat aus der Lieserschlucht bei Spittal a. d. Drau (Kärnten).

Von

Haymo Heritsch in Graz.

Bei der Bearbeitung der Minerallagerstätte in der Lieserschlucht[1]) fiel ein Granat durch seine merkwürdige chemische Zusammensetzung auf. Er fällt nämlich in die Mischungslücke zwischen Grossular und Almandin. Daher wurde er röntgenographisch untersucht. Dabei ergab sich, daß röntgenographisch für das Bestehen einer Mischungslücke kein Grund angegeben werden kann, da die Ergebnisse von G. Menzer[2]) an den reinen Endgliedern mit den Resultaten dieses Granaten übereinstimmen.

Über die Paragenese des Granaten vergleiche H. Heritsch (l. c.), ebenso auch über die Begleitmineralien.

Der Granat kommt vergesellschaftet mit Quarz, Feldspat und Kalkspat vor und wird von diesen Mineralien umwachsen. An einem Stück ist der Granat vollkommen von Magnetkies umwachsen (vgl. 1). Die Farbe des Granaten ist etwas dunkler als die des Hessonites. Er erscheint in schönen Kristallen, die Größen von 1—2 mm bis zu $\frac{1}{2}$ cm erreichen. An den Kristallen ist das Rhombendodekaeder, an einigen Individuen auch das Deltoidikositetraeder (112) entwickelt.

Zur Bestimmung des Brechungsquotienten diente folgende Methode: Es wurde aus Methylenjodid und Arsentrisulfid eine Mischung von der Lichtbrechung des Granaten hergestellt (2), und deren Brechung vermittels eines Hohlprismas und Messung der Minimaldeviation für *Na*-Licht genau bestimmt. Ergebnis: $n = 1{,}777$. Die Kontrolle der Übereinstimmung der Lichtbrechung in Korn und Lösung erfolgte in der üblichen Weise im Mikroskop.

Dichte (Pyknometer): 3,877.

Die Reinheit des Analysengutes wurde mikroskopisch geprüft. Es gab fast keine doppelbrechenden Körnchen darin, der Reinheitsgrad war

1) H. Heritsch, Gesteine und Mineralien aus der Lieserschlucht bei Spittal an der Drau. Erscheint im N. Jb. Min. etc. 1933.

2) Die Kristallstruktur der Granate. Z. Krist. 69, 300.

sehr befriedigend. Die Analyse wurde nach den hier erprobten Methoden für Silikatanalysen durchgeführt. Drei Parallelbestimmungen lieferten folgende Ergebnisse, bezogen auf bei 110° getrocknete Substanz.

Analyse des Granaten (H. Heritsch).

	I	II	III	Mittel	Atom prop.	
SiO_2	36,91	36,96	36,87	36,91	615	$Si + Al = 630 = 3 \times 210$ 615 15
TiO_2	0,23	0,21	—	0,22	3	
Al_2O_3	19,31	19,18	19,22	19,24	378 {15, 363}	$Al + Fe + Ti = 420 = 2 \times 210$ 363 54 3
Fe_2O_3	4,85	5,12	5,15	5,04	62 {54, 8}	
FeO	19,76	19,40	19,59	19,58	272	$Ca + Fe + Mg + Mn = 630 = 3 \times 210$ 296 280 48 6
MnO	0,42	—	—	0,42	6	$(Ca + Mn) = 302 \ldots 1$
MgO	2,03	1,87	1,91	1,93	48	
CaO	16,53	16,62	16,70	16,61	296	$(Fe + Mg) = 328 \ldots 1$
H_2O'	—	—	—	—	—	
				99,95		

Wenn man die Analyse auf die gebräuchlichen Teilsilikate umrechnet, so erhält man:

34,08% Grossular		
7,61% Pyrop		
1,11% Spessartin	=	48% (Grossular + Andradit + Spessartin) 52% (Almandin + Pyrop).
44,37% Almandin		
12,83% Andradit		

Aus dieser Berechnung läßt sich ersehen, daß der Granat in die Mischungslücke zwischen Grossular-Andradit und Almandin-Pyrop hineinfällt (3). Da eine solche Zusammensetzung nach der vorhandenen Literatur noch nicht beobachtet wurde, so ist dieser Granat einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen worden.

Röntgenographische Untersuchung am Granat.

Um im folgenden Wiederholungen beim Zitieren zu vermeiden, sei gleich von vornherein auf die grundlegende Arbeit von G. Menzer[1]) verwiesen. Im Anschluß an das dort Dargelegte sind auch diese Berechnungen angestellt.

1) Die Kristallstruktur der Granate. Z. Krist. 69, 300. l. c.

Zur Auswertung kam eine von Prof. F. Machatschki im Mineralog.-petrograph. Institut der Universität Tübingen hergestellte Pulveraufnahme (Nr. 1).

Aufnahmebedingungen: 30KV, 25MA, 2 Stunden, Kameradurchmesser 114,6 mm, Stäbchendicke 0,5 mm, *Fe*-Strahlung.

Die Ausmessung geschah mit einem in halbe Millimeter geteilten Maßstab, Zehntelmillimeter wurden geschätzt. Die Werte stellen Mittel aus drei Messungen dar, gleichzeitig wurde immer auch die Intensität geschätzt. Von einer Reproduktion des Filmes wird als unnötig abgesehen.

Die Resultate des Filmes Nr. 1 sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

ϑ	$\sin^2 \vartheta$	Q_α	$h^2+k^2+l^2$	Q_β	$h^2+k^2+l^2$	Gesch. Inten.
17° 42′	0,0923	—	—	0,00577	16	1
19° 30′	0,1114	0,00691	16	—	—	5
19° 42′	0,1136	—	—	568	20	5
21° 54′	0,1391	695	20	—	—	15
22° 54′	0,1514	688	22	—	—	1
24° 6′	0,1666	691	24	—	—	4
25° 12′	0,1813	693	26	—	—	2,5
27° 12′	0,2089	693	30	—	—	3,5
27° 48′	0,2175	—	—	572	38	1
30° 54′	0,2639	694	38	—	—	5
31° 30′	0,2730	—	—	567	48	1
33° 12′	0,2998	—	—	575	52	2,5
34° 24′	0,3192	694	46	570	56	3,5
35° 18′	0,3339	695	48	—	—	4
37° 0′	0,3622	696	52	566	64	9
38° 36′	0,3893	695	56	—	—	12
41° 48′	0,4443	694	64	—	—	3
42° 42′	0,4599	—	—	575	80	1,5
43° 54′	0,4808	—	—	572	84	2
45° 6′	0,5017	—	—	570	88	1
48° 12′	0,5557	695	80	—	—	4,5
49° 48′	0,5834	695	84	—	—	12
51° 24′	0,6108	694	88	—	—	3,5
52° 6′	0,6226	692	90	—	—	1
54° 24′	0,6611	(689)	96	573	116	1
55° 30′	0,6792	693	98	566	120	1,5

Daraus folgt für die K_a-Reflexe

$$Q_a = 0{,}006931 \pm 0{,}00005$$

und daraus nach der Formel $a = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda}{Q}$ für

$$a_w = 11{,}62 \pm 0{,}04 \text{ ÅE}.$$

Da das aus der Analyse berechnete Molekulargewicht des Granaten 475 beträgt, befinden sich im Elementarwürfel

$$\frac{3{,}877 \quad 11{,}62^3}{475 \quad 1{,}66} = 7{,}72 \text{ Formeleinheiten.}$$

Das berechnete spezifische Gewicht

$$s = \frac{8{,}475 \quad 1{,}66}{11{,}62^3} = 3{,}992.$$

Eine von Prof. Rumpf im Physikalischen Institut der Universität Graz hergestellte Pulveraufnahme mit *Cu*-Strahlung, die hier nicht ausführlich dargestellt werden soll, lieferte für $a_w = 11{,}64$ ÅE.

Um die Größe der Elementarzelle genau zu bestimmen, wurden noch Pulveraufnahmen von Granat gemischt mit Steinsalz ausgemessen. Diese Aufnahmen sind wieder von Prof. Machatschki in Tübingen hergestellt. In den folgenden zwei Tabellen ist die Berechnung dieser Filme durchgeführt. Dazu muß nur bemerkt werden, daß in der zweiten Kolonne die Zuteilung der Linien zu Granat (*Gr*) oder zu Steinsalz (*St*) erfolgt. Durch den Index β wird eine β-Linie angedeutet.

Die Aufnahmebedingungen für den Film Nr. 2 sind: 30 KV, 30 MA, 2 Stunden, Kameradurchmesser 114,6 mm, *Cu*-Strahlung.

Film Nr. 2. Granat und Steinsalz.

2ϑ		2ϑ von *NaCl* theoret.	Differenz	interpolierte Diff.	Granat korrigiert	$h^2+k^2+l^2$	a_w des Granat
28° 0′	*St* (111)	27° 25′	— 35′	—	—	—	—
29° 0′	St_β (200)	—	—	—	—	—	—
31° 12′	*Gr*	—	—	— 33′	30° 39′	16	11,660
32° 18′	*St* (200)	31° 46′	— 32′	—	—	—	—
34° 57′	*Gr*	—	—	— 34′	34° 23′	20	11,656
38° 27′	*Gr*	—	—	— 38′	37° 49′	24	11,653
40° 3′	*Gr*	—	—	— 40′	39° 23′	26	11,656
42° 0′	St_β (220)	—	—	—	—	—	—
43° 3′	*Gr*	—	—	— 42′	42° 21′	30	11,673
46° 15′	*St* (220)	45° 32′	— 43′	—	—	—	—

Film Nr. 2 (Fortsetzung).

2ϑ		2ϑ von *NaCl* theoret.	Differenz	interpolierte Diff.	Granat korrigiert	$h^2+k^2+l^2$	a_ω des Granat
48° 51′	*Gr*	—	—	— 49′	48° 2′	38	11,662
51° 39′	St_β(222)	—	—	—	—	—	—
53° 51′	Gr_β	—	—	—	—	—	—
55° 21′	*Gr*	—	—	— 1° 2′	54° 19′	48	11,684
57° 42′	*St* (222)	56° 35′	— 1° 7′	—	—	—	—
60° 3′	*Gr*	—	—	— 1° 6′	58° 57′	56	11,687
64° 33′	*Gr*	—	—	— 52′	63° 41′	64	11,674
67° 12′	*St* (400)	66° 22′	— 50′	—	—	—	—
73° 15′	*Gr*	—	—	— 1° 3′	72° 12′	80	11,687
75° 24′	*Gr*	—	—	— 1° 3′	74° 21′	84	11,681
76° 30′	*St* (420)	75° 27′	— 1° 3′	—	—	—	—
77° 24′	*Gr*	—	—	— 1° 5′	76° 19′	88	11,687
82° 39′	*Gr*	—	—	— 1° 9′	81° 30′	98	11,678
85° 21′	*St* (422)	84° 10′	— 1° 11′	—	—	—	—
91° 36′	*St, Gr*	—	—	—	—	—	—
93° 36′	*Gr*	—	—	— 1° 6′	92° 30′	120	11,679
97° 21′	*Gr*	—	—	— 1° 3′	96° 18′	128	11,694
109° 39′	*Gr*	—	—	— 54′	108° 45′	152	11,681
111° 15′	*St* (600)	110° 21′	— 54′	—	—	—	—

Als Mittel für die Kantenlänge des Elementarparallelepipeds folgt

$$a_w = 11{,}675 \pm 0{,}022 \text{ ÅE}.$$

Die Aufnahmebedingungen für Film Nr. 3 sind: 30 KV, 30 MA, 1 Stunde, Kameradurchmesser 57,3 mm, *Cu*-Strahlung.

Film Nr. 3. Granat und Steinsalz.

2ϑ		2ϑ von *NaCl* theoret.	Differenz	interpolierte Diff.	Granat korrigiert	$h^2+k^2+l^2$	a_w des Granat
28° 54′	St_β(200)	—	—	—	—	—	—
32° 0′	*St* (200)	31° 46′	— 14′	—	—	—	—
34° 36′	*Gr*	—	—	— 16′	34° 20′	20	11,667
38° 6′	*Gr*	—	—	— 18′	37° 48′	24	11,645
39° 30′	*Gr*	—	—	— 18′	39° 22′	26	11,650
41° 18′	St_β(220)	—	—	—	—	—	—
42° 48′	*Gr*	—	—	— 21′	42° 27′	30	11,654
45° 54′	*St* (220)	45° 32′	— 22′	—	—	—	—
48° 28′	*Gr*	—	—	— 24′	48° 4′	38	11,655
51° 6′	St_β(222)	—	—	—	—	—	—

Film Nr. 3 (Fortsetzung).

2ϑ		2ϑ von *NaCl* theoret.	Differenz	interpolierte Diff.	Granat korrigiert	$h^2+k^2+l^2$	a_ω des Granat
53° 18′	Gr_β	—	—	—	—	—	—
54° 54′	*Gr*	—	—	—30′	54° 24′	48	11,660
57° 6′	*St* (222)	56° 35′	—31′	—	—	—	—
59° 48′	*Gr*	—	—	—31′	59° 17′	56	11,654
64° 12′	*Gr*	—	—	—32′	63° 40′	64	11,678
66° 54′	*St* (400)	66° 22′	—32′	—	—	—	—
72° 48′	*Gr*	—	—	—28′	72° 20′	80	11,670
75° 0′	*Gr*	—	—	—27′	74° 33′	84	11,655
75° 54′	*St* (420)	75° 27′	—27′	—	—	—	—
80° 12′	*Gr*	—	—	—37′	79° 35′	94	11,667
82° 6′	*Gr*	—	—	—40′	81° 26′	98	11,659
84° 54′	*St* (422)	84° 10′	—44′	—	—	—	—
91° 18′	*St*, *Gr*	—	—	—	—	—	—
93° 24′	*Gr*	—	—	—41′	92° 43′	120	11,658
97° 18′	*Gr*	—	—	—44′	96° 34′	128	11,670
109° 42′	*Gr*	—	—	—51′	108° 51′	152	11,678
111° 12′	*St* (600)	110° 21′	—51′	—	—	—	—

Hier ergibt sich als Mittel für die Kantenlänge des Elementarwürfels $a_w = 11{,}661 \pm 0{,}017$ ÅE. Auf Grund des Mittels aus Film Nr. 2 und Film Nr. 3 $a_w = 11{,}668 \pm 0{,}019$ ÅE gehen 7,811 Formeleinheiten in das Elementarparallelepiped und die berechnete Dichte $d = 3{,}943$. Darauf, daß das berechnete spezifische Gewicht höher als das bestimmte ist, hat schon G. Menzer (4) hingewiesen, wenn es auch für diesen Granat wegfällt, daß der Wert für die Dichte durch Einschlüsse zu niedrig bestimmt wurde.

Berechnung der Atomlagen.

Die ganze folgende Berechnung beruht darauf, daß angenommen wurde, *Ca* und Eisen vertrete sich in der Gruppe $R^{\cdot\cdot}$ im Verhältnis 1 : 1. Warum für den Granat die Raumgruppe O_h^{10} in Frage kommt, kann bei G. Menzer eingesehen werden. Ebenso daß nur folgende Punktlagen in Betracht kommen.

16 $R^{\cdot\cdot\cdot}$ in $[[0, 0, 0]]$ oder $[[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]]$
24 $R^{\cdot\cdot}$ in $[[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]]$ oder $[[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]]$
24 *Si* in den beiden anderen 24 zähligen Lagen und
96 *O* in der freien Punktlage m, n, p.

Die Berechnung der Intensität wurde nicht nach den Menzerschen Formeln ausgeführt, außerdem wurden für die Streufaktoren die F-Kurven berücksichtigt, und zwar nach den neuen Zahlenwerten von R. W. James und G. W. Brindley (5) unter der Annahme eines Ionengitters. Zur Berechnung der Intensität diente die Formel für den allgemeinen Fall:

$$I = \frac{(1 + \cos^2 2\vartheta) \cdot f}{\sin 2\vartheta} \left\{ \Sigma \psi \cos 2\pi (hm + kn + lp) \right\},$$

wobei f der Häufigkeitsfaktor und ψ der Streufaktor ist, der für jedes ϑ nach den F-Kurven bestimmt ist, bzw. zur Bestimmung der c-Werte:

$$c = \sqrt{\frac{I_{\text{ber.}}}{I_{\text{gesch.}}}} = \left\{ S + \Sigma \psi \cos 2\pi \; (hm + kn + lp) \right\} \cdot \sqrt{\frac{(1 + \cos^2 2\vartheta) \cdot f}{\sin 2\vartheta \; I_{\text{gesch.}}}}$$

S ist der Teil des Strukturfaktors der Atome ohne freie Parameter. Die Berechnung der c-Werte erfolgte für alle Werte von m, n und p von 0° bis 360° in Abständen von 5° zu 5°. Aus der Formel für die allgemeine Punktlage geht hervor, daß bei der Verwendung von Indizes mit der Form $(h^2 + k^2 + l^2) = 16\,n$ die Zahl der Vereinfachungen am größten ist. Als solche kommen in Betracht die Reflexe mit der Indexquadratsumme: 16, 48, 64 und 80. Bei diesen Indizes ist es auch gleichgültig, ob Si oder $R^{\cdot\cdot}$ sich in der einen oder anderen 24zähligen Lage befindet. Dagegen kann mit Hilfe dieser Indizes eine Entscheidung herbeigeführt werden, ob sich $R^{\cdot\cdot\cdot}$ in [[0, 0, 0]] oder $[[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]]$ befindet. Durch die Berechnung der c-Werte der oben erwähnten Linien fällt die Möglichkeit $R^{\cdot\cdot\cdot}$ in $[[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]]$ ganz weg. Für $R^{\cdot\cdot\cdot}$ in [[0, 0, 0]] bleibt aber eine ziemliche Anzahl von möglichen Parametertrippeln übrig. Diese werden weiter eingeengt und das endgültige Parametertrippel gefunden durch Berechnung der Indizes von der Form $(h^2 + k^2 + l^2) = 8\,n$. Auch bei diesen ist die Verteilung in der 24zähligen Lage noch nicht trennbar. Berechnet wurden die Reflexe mit der Indexquadratsumme 24 und 88. Daraus geht als Parametertrippel mit den geringsten Schwankungen 15°, $17\frac{1}{2}$°, 55° hervor:

Index	c-Wert
(400)	635
(444)	662
(800)	687
(840)	653
(422)	651
(466)	634
Mittel	653, mittlerer Fehler ± 26 in Prozenten: 4%.

Die Netzebenen mit der Indexquadratsumme $(8n + 4)$, die zwischen 15°, 17½°, 55° und 17½°, 15°, 55° trennen könnten, bringen auch bei diesem Granat keine Entscheidung, da die berechneten Intensitäten für beide Möglichkeiten untereinander sehr ähnlich sind und von den geschätzten nicht viel abweichen. Deshalb muß die Trennung zwischen diesen beiden Möglichkeiten gleichzeitig mit der Entscheidung, in welche der beiden 24zähligen Lagen *Si* und $R^{\cdot\cdot}$ kommt, vollzogen werden. Das geschieht in folgender Tabelle durch Vergleich der geschätzten und berechneten Intensitäten.

$R^{\cdot\cdot}$ in $[[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]]$, *Si* in $[[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]]$.

Index	17½°, 15°, 55°	—17½°, 15°, 55°	17½°, —15°, 55°	17½°, 15°, —55°	Gesch. Inten.
211	12,5	0,1	8,0	10,5	—
213	0,8	0,4	8,8	2,4	—
233	0,1	0,1	0,2	4,2	1
431	0,4	3,5	0,3	0,1	2,5
611	0,2	2,6	0,1	0,8	} 5
253	0,0	3,1	0,0	0,0	
415	0,7	0,0	0,5	4,2	—

Index	15°, 17½°, 55°	—15°, 17½°, 55°	15°, —17½°, 55°	15°, 17½°, —55°	Gesch. Inten.
211	17,1	0,4	2,4	0,5	—
213	0,0	0,2	7,7	2,6	—
233	0,0	0,7	1,4	1,1	1
431	0,0	2,1	1,7	0,0	2,5
611	0,2	2,6	1,8	1,0	} 5
253	0,0	2,2	0,0	0,0	
415	0,4	0,0	0,3	0,2	—

$R^{\cdot\cdot}$ in $[[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]]$, *Si* in $[[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]]$.

Index	17½°, 15°, 55°	—17½°, 15°, 55°	17½°, —15°, 55°	17½°, 15°, —55°	Gesch. Inten.
211	2,8	6,2	0,8	12,6	—
213	2,7	3,3	0,2	0,8	—
233	0,7	2,8	0,5	0,7	1
431	0,4	3,5	0,3	0,1	2,5
611	1,8	0,6	1,4	0,0	} 5
253	0,8	0,4	0,9	1,0	
415	0,7	0,0	0,5	4.2	—

Index	15°, 17½°, 55°	—15°, 17½°, 55°	15°, —17½°, 55°	15°, 17½°, —55°	Gesch. Inten.
211	1,7	4,6	1,6	12,5	—
213	5,4	4,2	0,0	0,7	—
233	0,9	3,9	0,2	5,0	1
431	0,0	2,1	1,7	0,0	2,5
611	1,6	0,7	0,2	0,0	} 5
253	0,8	0,2	0,8	1,3	}
415	0,4	0,0	0,3	0,2	—

Die Atomverteilung $R^{\cdot\cdot}$ in [[¼, ⅜, 0]] und *Si* in [[¼, ⅛, 0]] ist ganz unmöglich nach dieser Berechnung. Bei der Verteilung *R* in [[¼, ⅛, 0]] und *Si* in [[¼, ⅜, 0]] kommen zunächst zwei Möglichkeiten in Betracht, nämlich [[—17½°, 15°, 55°]] und [[—15°, 17½°, 55°]], wovon wieder [[—15°, 17½°, 55°]] besser stimmt als das andere Tripel. Somit ergibt sich für die endgültige Aufteilung der Atome:

Al (und wenig *Fe*) in der 16zähligen Lage [[0, 0, 0]]
Ca und *Fe* im Verhältnis 1 : 1 in der 24zähligen Lage [[¼, ⅛, 0]]
Si (und etwas *Al*) in der 24zähligen Lage [[¼, ⅜, 0]]
O in der 96zähligen Lage [[—15°, 17½°, 55°]] oder auf die Elementarzelle bezogen [[—0,041, 0,049, 0,15]].

Es ist klar, daß die Ergebnisse hier prinzipiell mit denen Menzers übereinstimmen, aber ebenso selbstverständlich ist es, daß besonders die Werte für die freien Parameter nicht genau übereinstimmen können, da ja doch die Berechnungsgrundlagen bei der Intensitätsrechnung besonders durch die Berücksichtigung der *F*-Kurven verschieden sind. Außerdem kann eine große Genauigkeit von dieser Methode nicht verlangt werden.

Es folgt nun eine Tabelle über sämtliche mögliche Reflexe im Bereich des Films Nr. 1, um die Atomverteilung zu bestätigen. Die β-Intensitäten sind mit ¼ der zugehörigen α-Intensitäten angenommen.

$h^2+k^2+l^2$ α-Linien	$h^2+k^2+l^2$ β-Linien	*hkl*	berech. Inten.		gesch. Inten.
6	—	211	0,4	0	—
8	—	220	0,2	0	—
—	16	—	1	1	1
14	—	213	0,2	0	—
16	—	400	5,0	5	5
—	20	—	4,5	4,5	5
20	—	420	16,1	16 } 17	} 15
—	24	—	1	1 }	}

Fortsetzung der Tabelle.

$h^2+k^2+l^2$ α-Linien	$h^2+k^2+l^2$ β-Linien	hkl	berech. Inten.		gesch. Inten.
22	—	332	0.7	} 1	} 1
—	26	—	0,5		
24	—	422	4,7	4,5	4
—	30	—	1	1	—
26	—	431	2,1	2	2,5
30	—	521	4,0	4	3,5
—	38	—	1	1	1
32	—	440	0,6	0	—
38	—	532	2,2	} 5	} 5
—	—	611	2,6		
—	48	—	1	1	1
40	—	620	0	0	—
42	—	415	0	0	—
—	52	—	2,5	2,5	2,5
46	—	631	0,0	} 3,5	} 3,5
—	56	—	3,5		
48	—	444	4,0	4	4
50	—	453	0,2	0	—
52	—	640	8,4	} 9	} 9
—	64	—	0,7		
54	—	633	0,1	} 0	} —
—	—	255	0,2		
—	—	217	0,0		
56	—	642	13,1	13	12
62	—	651	0,2	} 0	} —
—	—	273	0,1		
64	—	800	3,3	3	3
66	—	417	0,2	0	—
—	80	—	1,1	1	1,5
68	—	820	0,0	0	—
70	—	653	0,0	} 3	} 2
—	84	—	2,9		
72	—	660	0,1	} 1	} 1,5
—	—	822	0,0		
—	88	—	0,9		
74	—	437	0,0	} 0	} —
—	—	831	0,0		
78	—	257	0,8	1	—
80	—	840	4,4	4,5	4,5
84	—	842	11,9	12	12
86	—	671	0,3	} 1	} —
—	—	655	0,3		
—	—	219	0,1		

Fortsetzung der Tabelle.

$h^2 + k^2 + l^2$ α-Linien	$h^2 + k^2 + l^2$ β-Linien	*hkl*	berech. Inten.		gesch. Inten.
88	—	664	3,5	3,5	3,5
90	—	457	0,4	0,8	1
—	—	851	0,4		
94	—	637	0,1	0	—
—	—	293	0,0		
96	—	844	0,0	—	1
—	116	—	nicht berechnet		
98	—	853	0,8	—	1,5
—	—	419	0,9	—	
—	120	—	nicht berechnet		

In der nun folgenden Tabelle sind die Abstände der einzelnen Ionen voneinander in ÅE gegeben:

	Gefunden	Ionenradien nach Goldschmidt
Si — (*Ca*, *Fe*)	2,91	*Si* — *Ca* = 1,45, *Si* — *Fe* = 1,21
Al — (*Ca*, *Fe*)	3,26	*Al* — *Ca* = 1,63, *Al* — *Fe* = 1,39
Si — *Al*	3,26	0,96
Al — *O*	1,90	1,89
(*Ca*, *Fe*) — *O*	2,35 (Mittel)	*Ca* — *O* = 2,38, *Fe* — *O* = 2,15
Si — *O*	1,60	1,71
O — *O*	2,71 (Mittel aus den 5 verschiedenen Abständen)	2,64

Aus diesen Zahlen läßt sich ohne weiteres entnehmen, wie es G. Menzer in seiner Arbeit genau ausgeführt hat, daß die Struktur des Granaten aus einem Sauerstoffgerüst besteht, in dessen Zwischenräumen sich die Metallionen befinden.

Als Resultat dieser Untersuchung kann festgestellt werden, daß auch dieser Granat, der durch seine merkwürdige chemische Zusammensetzung auffällt, strukturmäßig sich von den anderen Granaten nicht trennen läßt, daß also eine Mischungslücke zwischen Almandin und Grossular durch strukturelle Eigenschaften nicht ohne weiteres erklärbar ist.

Zum Schluß seien noch die Zellengröße und der Brechungsquotient dieses Granaten in Zusammenhang gebracht und dargestellt aus den Werten der Endglieder, die in dem angeführten Verhältnis den Granat aufbauen. Es ergibt sich für die Kantenlänge der Elementarzelle:

$a_w = 11{,}694$ ÅE berechnet aus den Werten von G. Menzer

$a_w = 11{,}668$ ÅE gemessen (Abweichung 0,2%!)

für den Brechungsquotienten $n = 1{,}794$ berechnet aus den Werten nach Niggli (6) $n = 1{,}777$ bestimmt.

Die Differenzen, die sich hier ergeben, könnten daraus erklärt werden, daß die Daten der eigentlichen Endglieder unbekannt sind und die Messungen nur an den Endgliedern nahen Mineralien ausgeführt sind. Aber das dürfte kaum ausreichen. Es sind wohl gerade in der Granatgruppe noch andere Ursachen dafür denkbar.

Zum Schluß möchte ich Herrn Universitätsprofessor Dr. Felix Machatschki meinen ergebensten Dank nicht nur für die Herstellung der röntgenographischen Aufnahmen, sondern auch für seine Ratschläge aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Universitätsprofessor Dr. E. Rumpf in Graz für die Herstellung der ersten Pulveraufnahmen. Herrn Universitätsprofessor Dr. Franz Angel bin ich zu großem Dank dafür verpflichtet, daß ich in dem von ihm geleiteten Institut die vorliegende Arbeit ausführen konnte.

Literaturverzeichnis.

1. O. Friedrich, Eine alte pegmatitische Erzlagerstätte in den Ostalpen. N. Jb. Min. Beilagebd. **65**, 492.
2. Merwin, N. Jb. Min. 1914, I, S. 178. Referat.
3. Boeke, Grundlagen der phys.-chem. Petrographie, S. 195.
4. Menzer, Die Gitterkonstanten der Granate. Ctbl. Min. Abt. A. 1926, S. 343.
5. R. W. James and G. W. Brindley, Some Numerical Values of the Atomic Scattering Factors. Z. Krist. **78**, 470.
6. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. II. Spezielle Mineralogie.

Eingegangen den 18. März 1933.

A Four Place Table of $\frac{\sin x}{x}$.

By

J. Sherman in Pasadena.

Introduction.

The intensities of waves diffracted by gas molecules with random orientation may be expressed by a formula of the following type:

$$I = \sum_i f_i \frac{\sin a_i x}{a_i x}$$

in which the a's are constants and x is proportional to the sine of half the scattering angle[1]). The procedure which is employed for determining the structure of a single molecule by electron and X-ray diffraction experiments in the gas consists of calculating intensity curves for as many molecular models as are compatible with the known properties of the compound and then of comparing the various calculated intensity curves with the photographs, the model affording the best correlation being considered as the most probable. This procedure involves considerable calculation. In investigations carried out in this laboratory a graphical evaluation of the theoretical intensities was first employed. The inconvenience and inaccuracy of this method has led to the preparation of the following table.

1) P. Debye, Ann. Physik **46**, 809. 1915.

Table I.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	+10000	10000	9999	9999	9997	9996	9994	9992	9989	9987
0.1	9983	9980	9976	9972	9967	9963	9957	9952	9946	9940
0.2	9933	9927	9919	9912	9904	9896	9889	9879	9870	9860
0.3	9851	9840	9830	9820	9808	9797	9785	9774	9761	9748
0.4	9735	9722	9709	9695	9680	9666	9651	9636	9620	9605
0.5	+9589	9572	9555	9538	9521	9503	9486	9467	9449	9430
0.6	9411	9391	9372	9351	9331	9311	9290	9269	9247	9225
0.7	9203	9181	9158	9135	9112	9089	9065	9041	9016	8992
0.8	8967	8942	8916	8891	8865	8839	8812	8785	8758	8731
0.9	8704	8676	8648	8620	8591	8562	8533	8504	8474	8445
1.0	+8415	8384	8354	8323	8292	8261	8230	8198	8166	8134
1.1	8102	8069	8037	8004	7970	7937	7903	7870	7836	7801
1.2	7767	7732	7698	7663	7627	7592	7556	7520	7484	7448
1.3	7412	7375	7339	7302	7265	7228	7190	7153	7115	7077
1.4	7039	7001	6962	6924	6885	6846	6807	6768	6729	6690
1.5	+6650	6610	6570	6530	6490	6450	6410	6369	6328	6288
1.6	6247	6206	6165	6124	6083	6042	6000	5959	5917	5875
1.7	5833	5791	5749	5707	5665	5623	5580	5538	5495	5453
1.8	5410	5368	5325	5282	5239	5196	5153	5110	5067	5024
1.9	4981	4937	4894	4851	4807	4764	4720	4677	4634	4590
2.0	+4546	4503	4459	4416	4372	4329	4285	4241	4198	4153
2.1	4111	4067	4023	3980	3936	3893	3849	3805	3762	3718
2.2	3675	3632	3588	3545	3501	3458	3415	3372	3328	3285
2.3	3242	3199	3156	3113	3070	3028	2984	2942	2899	2857
2.4	2814	2772	2730	2687	2645	2603	2561	2519	2477	2436
2.5	+2394	2352	2311	2269	2228	2187	2146	2105	2064	2023
2.6	1983	1942	1902	1861	1821	1781	1741	1702	1662	1622
2.7	1583	1544	1504	1465	1427	1388	1349	1311	1273	1234
2.8	1196	1159	1121	1083	1046	1009	972	935	898	861
2.9	825	789	753	717	681	646	610	575	540	505
3.0	+ 470	436	402	368	334	300	266	233	200	167
3.1	+ 134	+102	+69	+37	+ 5	—27	—58	—90	—121	—152
3.2	— 182	213	243	273	303	333	362	392	421	449
3.3	478	506	535	562	590	618	645	672	699	725
3.4	752	778	804	829	855	880	905	930	954	978
3.5	—1002	1026	1050	1073	1096	1119	1141	1164	1186	1208
3.6	1229	1251	1272	1293	1313	1334	1354	1374	1393	1413
3.7	1432	1451	1470	1488	1506	1524	1542	1559	1576	1593
3.8	1610	1627	1643	1659	1675	1690	1705	1720	1735	1749
3.9	1764	1777	1791	1805	1818	1831	1844	1856	1868	1880

Table I (continuation).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4.0	—1892	1903	1915	1926	1936	1947	1957	1967	1977	1987
4.1	1996	2005	2014	2022	2030	2039	2046	2054	2061	2068
4.2	2075	2082	2088	2094	2100	2106	2111	2116	2121	2126
4.3	2131	2135	2139	2143	2146	2150	2153	2156	2158	2161
4.4	2163	2165	2166	2168	2169	2170	2171	2172	2172	2172
4.5	—2172	2172	2172	2171	2170	2169	2168	2166	2164	2162
4.6	2160	2158	2155	2152	2150	2146	2143	2139	2136	2132
4.7	2127	2123	2119	2114	2109	2104	2098	2093	2087	2081
4.8	2075	2069	2063	2056	2049	2042	2035	2028	2020	2013
4.9	2005	1997	1989	1981	1972	1963	1955	1946	1937	1927
5.0	—1918	1908	1899	1889	1879	1868	1858	1848	1837	1826
5.1	1815	1804	1793	1782	1770	1759	1747	1735	1723	1711
5.2	1699	1687	1674	1662	1649	1636	1623	1610	1597	1584
5.3	1570	1557	1543	1530	1516	1502	1488	1474	1460	1445
5.4	1431	1417	1402	1387	1373	1358	1343	1328	1313	1298
5.5	—1283	1268	1252	1237	1221	1206	1190	1175	1159	1143
5.6	1127	1111	1095	1079	1063	1047	1031	1015	999	982
5.7	966	950	933	917	900	884	867	851	834	818
5.8	800	784	768	751	734	718	701	684	667	650
5.9	634	617	600	583	567	550	533	516	499	482
6.0	— 466	449	432	416	399	382	365	348	332	315
6.1	299	282	265	249	232	216	200	183	167	150
6.2	— 134	—118	—102	—85	—69	—53	—37	—21	— 5	+11
6.3	+ 27	43	58	74	90	105	121	136	152	167
6.4	182	197	212	227	242	257	272	287	302	316
6.5	+ 331	346	360	374	388	403	417	431	445	458
6.6	472	486	499	513	526	539	552	566	579	591
6.7	604	617	630	642	654	667	679	691	703	715
6.8	727	738	750	761	773	784	795	806	817	828
6.9	838	849	859	870	880	890	900	910	919	929
7.0	+ 939	948	957	966	975	984	993	1002	1010	1019
7.1	1027	1035	1043	1051	1058	1066	1074	1081	1088	1095
7.2	1102	1109	1116	1123	1129	1135	1142	1148	1153	1159
7.3	1165	1171	1176	1181	1186	1191	1196	1201	1206	1210
7.4	1214	1219	1223	1227	1231	1234	1238	1241	1244	1248
7.5	+ 1251	1254	1256	1259	1261	1264	1266	1268	1270	1272
7.6	1274	1275	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1282	1283
7.7	1283	1284	1284	1284	1284	1283	1283	1282	1282	1281
7.8	1280	1279	1278	1277	1275	1274	1272	1270	1269	1267
7.9	1264	1262	1259	1257	1255	1252	1249	1246	1243	1240

Table I (continuation).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8.0	+ 1237	1233	1230	1226	1222	1218	1214	1210	1206	1202
8.1	1197	1193	1188	1183	1179	1174	1169	1163	1158	1153
8.2	1147	1142	1136	1130	1124	1118	1112	1106	1100	1093
8.3	1087	1080	1074	1067	1060	1053	1046	1039	1032	1025
8.4	1017	1010	1102	995	987	979	972	964	956	948
8.5	+ 939	931	923	915	906	898	889	880	872	863
8.6	854	845	836	827	818	809	800	790	781	771
8.7	762	752	743	733	724	714	704	694	684	675
8.8	665	655	645	635	625	614	604	594	584	573
8.9	563	552	542	532	521	511	500	490	479	469
9.0	+ 458	447	437	426	415	404	394	383	372	361
9.1	351	340	329	318	307	296	286	275	264	253
9.2	242	231	220	210	199	188	177	166	156	145
9.3	134	123	112	101	91	80	69	58	48	37
9.4	+ 26	+16	+5	—6	—16	—27	—37	—48	—58	—69
9.5	— 79	89	100	110	120	131	141	151	161	172
9.6	182	192	202	212	222	231	241	251	261	271
9.7	280	290	299	309	318	328	337	346	356	365
9.8	374	383	392	401	410	419	428	436	445	454
9.9	462	471	479	487	496	504	512	520	528	536
10.0	— 544	552	560	567	575	582	590	597	604	612
10.1	619	626	633	640	647	653	660	667	673	680
10.2	686	692	699	705	711	717	723	728	734	740
10.3	745	751	756	761	767	772	777	782	787	791
10.4	796	801	805	809	814	818	822	826	830	834
10.5	— 838	842	845	849	852	855	859	862	865	868
10.6	871	873	876	879	881	883	886	888	890	892
10.7	894	896	898	899	901	902	904	905	906	907
10.8	908	909	910	911	911	912	912	913	913	913
10.9	913	913	913	913	913	912	912	911	911	910
11.0	— 909	908	907	906	905	904	902	901	899	898
11.1	896	894	892	890	888	886	884	882	879	877
11.2	874	872	869	866	863	860	857	854	851	848
11.3	844	841	837	834	830	826	822	819	815	811
11.4	806	802	798	794	789	785	780	776	771	766
11.5	— 761	756	751	746	741	736	731	726	720	715
11.6	709	704	698	693	687	681	675	669	663	657
11.7	651	645	639	633	626	620	614	607	601	594
11.8	588	581	574	568	561	554	547	540	533	526
11.9	519	512	505	498	491	484	476	469	462	454

Table I (continuation).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12.0	— 447	440	432	425	417	410	402	395	387	379
12.1	372	364	356	348	341	333	325	317	309	301
12.2	294	286	278	270	262	254	246	238	230	222
12.3	214	206	198	190	182	174	166	158	150	142
12.4	134	125	117	109	101	93	85	77	69	61
12.5	— 53	—45	—37	—29	—21	—13	—5	+3	+11	+19
12.6	+ 27	35	42	50	58	66	74	82	89	97
12.7	105	113	120	128	136	143	151	158	166	173
12.8	181	188	196	203	210	218	225	232	240	247
12.9	254	261	268	275	282	289	296	303	310	316
13.0	+ 323	330	337	343	350	356	363	369	376	382
13.1	388	395	401	407	413	419	425	431	437	443
13.2	448	454	460	466	471	477	482	488	493	498
13.3	503	509	514	519	524	529	534	538	543	548
13.4	552	557	562	566	570	575	579	583	587	591
13.5	+ 595	599	603	607	611	614	618	622	625	628
13.5	632	635	638	641	644	647	650	653	656	659
13.7	661	664	666	669	671	673	676	678	680	682
13.8	684	686	688	689	691	692	694	695	697	698
13.9	699	700	702	703	703	704	705	706	706	707
14.0	+ 708	708	708	709	709	709	709	709	709	709
14.1	709	708	708	708	707	707	706	705	705	704
14.2	703	702	701	700	699	697	696	695	693	692
14.3	690	688	687	685	683	681	679	677	675	673
14.4	671	668	666	663	661	658	656	653	650	648
14.5	+ 645	642	639	636	633	630	626	623	620	616
14.6	613	609	606	602	599	595	591	587	583	579
14.7	575	571	567	563	559	555	550	546	542	537
14.8	533	528	524	519	514	509	505	500	495	490
14.9	185	480	475	470	465	460	455	449	444	439
15.0	+ 434	428	423	417	412	406	401	395	390	384
15.1	378	373	367	361	355	349	344	338	332	326
15.2	320	314	308	302	296	290	284	278	272	265
15.3	259	253	247	241	234	228	222	216	209	203
15.4	197	190	184	178	171	165	159	152	146	140
15.5	+ 133	127	120	114	108	101	95	88	82	76
15.6	69	63	56	50	43	37	31	24	18	11
15.7	+ 5	—1	—8	—14	—20	—27	—33	—39	—46	—52
15.8	58	64	71	77	83	89	95	102	108	114
15.9	120	126	132	138	144	150	156	162	168	174

Table I (continuation).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
16.0	— 180	186	192	197	203	209	215	220	226	232
16.1	237	243	248	254	259	265	270	276	281	286
16.2	292	297	302	307	312	318	323	328	333	337
16.3	342	347	352	357	362	366	371	376	380	385
16.4	389	393	398	402	407	411	415	419	423	427
16.5	— 431	435	439	443	447	451	454	458	462	465
16.6	469	472	476	479	482	486	489	492	495	498
16.7	501	504	507	510	513	515	518	521	523	526
16.8	528	531	533	535	538	540	542	544	546	548
16.9	550	552	553	555	557	558	560	561	563	564
17.0	— 566	567	568	569	570	571	572	573	574	575
17.1	575	576	577	577	578	578	579	579	579	579
17.2	580	580	580	580	580	579	579	579	579	578
17.3	578	577	577	576	576	575	574	573	572	571
17.4	570	569	568	567	566	565	563	562	561	559
17.5	— 557	556	554	553	551	549	547	545	543	541
17.6	539	537	535	533	530	528	526	523	521	518
17.7	516	513	510	508	505	502	499	496	493	490
17.8	487	484	481	478	475	471	468	465	461	458
17.9	454	451	447	444	440	436	433	429	425	421
18.0	— 417	413	409	405	401	397	393	389	385	381
18.1	376	372	368	364	359	355	350	346	341	337
18.2	332	328	323	319	314	309	304	300	295	290
18.3	285	281	276	271	266	261	256	251	246	241
18.4	236	231	226	221	216	211	206	201	195	190
18.5	— 185	180	175	170	164	159	154	149	143	138
18.6	133	128	122	117	112	106	101	96	90	85
18.7	80	74	69	64	58	53	48	42	37	32
18.8	— 26	—21	—16	—10	—5	+0	+6	+11	+16	+21
18.9	+ 27	32	37	42	48	53	58	63	68	74
19.0	+ 79	84	89	94	99	104	110	115	120	125
19.1	130	135	140	145	150	155	159	164	169	174
19.2	179	184	188	193	198	202	207	212	216	221
19.3	226	230	235	239	244	248	252	257	261	265
19.4	270	274	278	282	286	290	295	299	303	307
19.5	+ 311	314	318	322	326	330	333	337	341	344
19.6	348	351	355	358	362	365	369	372	375	378
19.7	382	385	388	391	394	397	400	403	405	408
19.8	411	414	416	419	422	424	427	429	431	434
19.9	436	438	440	443	445	447	449	451	453	455

Table II.

	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
20.0	+456	460	463	466	469	24.0	—377	373	369	365	361
20.1	472	475	477	479	481	24.1	356	352	347	342	337
20.2	483	485	486	487	488	24.2	332	327	321	316	310
20.6	489	490	490	490	490	24.3	304	299	293	287	280
20.4	490	490	489	488	487	24.4	274	268	261	255	248
20.5	+486	485	483	482	480	24.5	—241	235	228	221	214
20.6	478	475	473	470	467	24.6	206	199	192	185	177
20.7	464	461	458	454	450	24.7	170	162	155	147	139
20.8	447	442	438	434	429	24.8	132	124	116	108	100
20.9	424	420	415	409	404	24.9	93	85	77	69	61
21.0	+398	393	387	381	375	25.0	— 53	45	37	29	21
21.1	369	362	356	349	342	25.1	— 13	—5	+3	+11	+19
21.2	335	328	321	314	307	25.2	+ 27	35	42	50	58
21.3	299	292	284	276	268	25.3	66	74	81	89	96
21.4	260	252	244	236	228	25.4	104	111	119	126	134
21.5	+219	211	202	194	185	25.5	+141	148	155	162	169
21.6	176	168	159	150	141	25.6	176	183	189	196	203
21.7	132	123	114	105	96	25.7	209	215	222	228	234
21.8	87	78	69	60	51	25.8	240	246	251	257	263
21.9	42	32	23	14	5	25.9	268	273	278	284	288
22.0	— 4	13	22	31	40	26.0	+293	298	303	307	311
22.1	49	58	67	76	85	26.1	315	320	323	327	331
22.2	93	102	111	119	128	26.2	334	338	341	344	347
22.3	136	145	153	161	169	26.3	350	352	355	357	359
22.4	178	185	193	201	209	26.4	361	363	365	367	368
22.5	—217	224	231	239	246	26.5	+370	371	372	373	373
22.6	253	260	267	274	280	26.6	374	374	375	375	375
22.7	287	293	299	305	311	26.7	375	374	374	373	372
22.8	317	323	329	334	339	26.8	371	370	369	368	366
22.9	344	349	354	359	364	26.9	365	363	361	359	357
23.0	—368	372	376	380	384	27.0	+354	352	349	346	343
23.1	388	391	394	397	400	27.1	340	337	334	331	327
23.2	403	406	408	410	413	27.2	323	319	316	312	307
23.3	415	416	418	419	421	27.3	303	299	294	290	285
23.4	422	423	423	424	424	27.4	280	275	270	265	260
23.5	—425	425	425	424	424	27.5	+254	249	243	238	232
23.6	423	423	422	421	419	27.6	226	220	214	208	202
23.7	418	416	415	413	411	27.7	196	190	184	177	171
23.8	408	406	403	401	398	27.8	164	158	151	145	138
23.9	395	392	388	385	381	27.9	131	124	117	111	104

Table II (continuation).

	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
28.0	+ 97	90	83	76	69	32.0	+172	177	182	187	192
28.1	62	55	48	41	34	32.1	197	202	206	211	215
28.2	+ 26	+19	+12	+5	—2	32.2	219	224	228	232	236
28.3	— 9	16	23	30	37	32.3	239	243	247	250	254
28.4	44	51	58	65	72	32.4	257	260	263	266	269
28.5	— 79	85	92	99	105	32.5	+272	275	277	280	282
28.6	112	118	125	131	138	32.6	284	286	288	290	292
28.7	144	150	156	162	168	32.7	293	295	296	297	299
28.8	174	180	186	192	197	32.8	300	300	301	302	302
28.9	203	208	213	219	224	32.9	303	303	303	303	303
29.0	—229	234	239	243	248	33.0	+303	303	302	302	301
29.1	253	257	261	266	270	33.1	300	299	298	297	296
29.2	274	278	281	285	288	33.2	294	293	291	290	288
29.3	292	295	298	301	304	33.3	286	284	281	279	277
29.4	307	310	312	315	317	33.4	274	272	269	266	263
29.5	—319	321	323	325	326	33.5	+260	257	254	250	247
29.6	328	329	330	331	332	33.6	243	240	236	232	228
29.7	333	334	334	335	335	33.7	224	220	216	212	208
29.8	335	335	335	335	334	33.8	203	199	194	190	185
29.9	334	333	332	332	331	33.9	180	175	171	166	161
30.0	—329	328	327	325	323	34.0	+156	151	145	140	135
30.1	321	320	317	315	313	34.1	130	124	119	113	108
30.2	311	308	305	302	300	34.2	102	97	91	86	80
30.3	296	293	290	287	283	34.3	74	69	63	57	51
30.4	280	276	272	268	264	34.4	46	40	34	28	22
30.5	—260	256	252	247	243	34.5	+ 17	+11	+ 5	—1	—7
30.6	238	233	229	224	219	34.6	— 12	18	24	30	35
30.7	214	209	204	198	193	34.7	41	47	52	58	63
30.8	188	182	177	171	165	34.8	69	75	80	85	91
30.9	160	154	148	142	136	34.9	96	102	107	112	117
31.0	—130	124	118	112	106	35.0	—122	127	132	137	142
31.1	100	94	87	81	75	35.1	147	152	157	161	166
31.2	69	62	56	50	43	35.2	170	175	179	183	187
31.3	37	31	24	18	11	35.3	192	196	199	203	207
31.4	— 5	+1	+8	+14	+20	35.4	211	214	218	221	225
31.5	+ 27	33	39	45	52	35.5	—228	231	234	237	240
31.6	58	64	70	76	82	35.6	243	245	248	250	253
31.7	88	94	100	106	112	35.7	255	257	259	261	263
31.8	118	124	129	135	140	35.8	264	266	268	269	270
31.9	146	151	157	162	167	35.9	271	272	273	274	275

Table II (continuation).

	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
36.0	—275	276	276	277	277	38.0	+ 78	83	88	93	98
36.1	277	277	277	276	276	38.1	102	107	112	117	121
36.2	276	275	274	273	272	38.2	126	130	135	139	143
36.3	271	270	269	268	266	38.3	148	152	156	160	164
36.4	265	263	261	259	257	38.4	168	172	176	179	183
36.5	—255	253	251	248	246	38.5	+186	190	193	197	200
36.6	243	241	238	235	232	38.6	203	206	209	212	215
36.7	229	226	223	220	216	38.7	218	220	223	225	228
36.8	213	209	206	202	198	38.8	230	232	234	236	238
36.9	194	190	186	182	178	38.9	240	241	243	244	246
37.0	—174	170	165	161	156	39.0	+247	248	249	250	251
37.1	152	147	143	138	133	39.1	252	253	253	254	254
37.2	129	124	119	114	109	39.2	254	255	255	255	255
37.3	104	99	94	89	84	39.3	254	254	254	253	252
37.4	79	74	68	63	58	39.4	252	251	250	249	248
37.5	— 53	47	42	37	32	39.5	+246	245	244	242	241
37.6	26	21	16	10	5	39.6	239	237	235	233	231
37.7	+ 0	6	11	16	21	39.7	229	227	224	222	219
37.8	27	32	37	42	47	39.8	217	214	211	208	206
37.9	53	58	63	68	73	39.9	203	199	196	193	190

Table III.

x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$
40.00	+186	40.75	+ 22	41.50	—148	42.25	—234	43.00	—193
.05	177	.80	+ 10	.55	157	.30	235	.05	187
.10	168	.85	— 2	.60	165	.35	236	.10	179
.15	159	.90	15	.65	174	.40	236	.15	171
.20	149	.95	27	.70	182	.45	235	.20	163
40.25	+138	41.00	— 39	41.75	—189	42.50	—234	43.25	—155
.30	128	.05	51	.80	196	.55	233	.30	146
.35	117	.10	62	.85	202	.60	231	.35	136
.40	106	.15	74	.90	208	.65	228	.40	127
.45	94	.20	85	.95	213	.70	225	.45	117
40.50	+ 83	41.25	— 96	42.00	—218	42.75	—221	43.50	—107
.55	71	.30	107	.05	222	.80	216	.55	96
.60	59	.35	118	.10	226	.85	211	.60	86
.65	47	.40	128	.15	229	.90	206	.65	75
.70	34	.45	138	.20	232	.95	200	.70	64

Table III (continuation).

x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$
43.75	— 53	45.75	+214	47.75	—123	49.75	— 99	51.75	+193
.80	41	.80	212	.80	131	.80	90	.80	193
.85	30	.85	209	.85	139	.85	81	.85	193
.90	19	.90	205	.90	146	.90	72	.90	192
.95	7	.95	201	.95	153	.95	62	.95	191
44.00	+ 4	46.00	+196	48.00	—160	50.00	— 52	52.00	+190
.05	15	.05	191	.05	166	.05	43	.05	188
.10	27	.10	185	.10	172	.10	33	.10	185
.15	38	.15	179	.15	178	.15	23	.15	182
.20	49	.20	173	.20	183	.20	13	.20	179
44.25	+ 60	46.25	+166	48.25	—187	50.25	— 3	52.25	+175
.30	71	.30	158	.30	191	.30	+ 7	.30	171
.35	81	.35	151	.35	195	.35	17	.35	166
.40	91	.40	143	.40	198	.40	27	.40	161
.45	101	.45	134	.45	200	.45	36	.45	156
44.50	+111	46.50	+126	48.50	—202	50.50	+ 46	52.50	+150
.55	121	.55	117	.55	204	.55	56	.55	144
.60	130	.60	107	.60	205	.60	65	.60	137
.65	139	.65	98	.65	205	.65	74	.65	130
.70	147	.70	88	.70	205	.70	83	.70	123
44.75	+155	46.75	+ 78	48.75	—205	50.75	+ 92	52.75	+116
.80	163	.80	68	.80	204	.80	100	.80	108
.85	170	.85	58	.85	202	.85	109	.85	100
.90	177	.90	47	.90	200	.90	116	.90	92
.95	183	.95	37	.95	198	.95	124	.95	83
45.00	+189	47.00	+ 26	49.00	—195	51.00	+131	53.00	+ 75
.05	194	.05	16	.05	191	.05	138	.05	66
.10	199	.10	+ 5	.10	187	.10	145	.10	57
.15	204	.15	— 6	.15	183	.15	151	.15	48
.20	208	.20	16	.20	178	.20	157	.20	39
45.25	+211	47.25	— 27	49.25	—173	51.25	+163	53.25	+ 29
.30	214	.30	37	.30	167	.30	168	.30	20
.35	216	.35	47	.35	161	.35	172	.35	11
.40	218	.40	58	.40	154	.40	176	.40	+ 1
.45	219	.45	67	.45	147	.45	180	.45	— 8
45.50	+219	47.50	— 77	49.50	—140	51.50	+183	53.50	— 17
.55	220	.55	87	.55	132	.55	186	.55	27
.60	219	.60	96	.60	124	.60	188	.60	36
.65	218	.65	105	.65	116	.65	190	.65	45
.70	216	.70	114	.70	108	.70	192	.70	54

Table III (continuation).

x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$
53.75	— 63	55.75	—129	57.75	+161	59.75	— 10	61.75	—143
.80	71	.80	122	.80	164	.80	18	.80	139
.85	80	.85	115	.85	167	.85	27	.85	134
.90	88	.90	108	.90	169	.90	35	.90	130
.95	96	.95	101	.95	170	.95	43	.95	125
54.00	—103	56.00	— 93	58.00	+171	60.00	— 51	62.00	—119
.05	111	.05	85	.05	172	.05	59	.05	114
.10	118	.10	77	.10	172	.10	66	.10	108
.15	125	.15	69	.15	172	.15	74	.15	101
.20	131	.20	61	.20	171	.20	81	.20	95
54.25	—138	56.25	— 52	58.25	+170	60.25	— 88	62.25	— 88
.30	143	.30	44	.30	169	.30	95	.30	81
.35	149	.35	35	.35	167	.35	102	.35	74
.40	154	.40	26	.40	165	.40	108	.40	67
.45	159	.45	17	.45	162	.45	114	.45	60
54.50	—163	56.50	— 9	58.50	+159	60.50	—120	62.50	— 52
.55	167	.55	+ 0	.55	155	.55	125	.55	44
.60	170	.60	9	.60	151	.60	130	.60	37
.65	173	.65	18	.65	147	.65	135	.65	29
.70	176	.70	27	.70	142	.70	139	.70	21
54.75	—178	56.75	+ 35	58.75	+137	60.75	—144	62.75	— 13
.80	180	.80	44	.80	132	.80	147	.80	— 5
.85	181	.85	52	.85	127	.85	151	.85	+ 3
.90	182	.90	60	.90	121	.90	154	.90	11
.85	182	.95	69	.95	114	.95	156	.95	19
55.00	—182	57.00	+ 77	59.00	+108	61.00	—158	63.00	+ 27
.05	181	.05	84	.05	101	.05	160	.05	34
.10	180	.10	92	.10	94	.10	162	.10	42
.15	179	.15	99	.15	87	.15	163	.15	50
.20	177	.20	106	.20	80	.20	163	.20	57
55.25	—174	57.25	+113	59.25	+ 72	61.25	—163	63.25	+ 64
.30	172	.30	119	.30	64	.30	163	.30	71
.35	168	.35	125	.35	56	.35	162	.35	78
.40	165	.40	131	.40	48	.40	161	.40	85
.45	161	.45	136	.45	40	.45	160	.45	91
55.50	—156	57.50	+142	59.50	+ 32	61.50	—158	63.50	+ 98
.55	151	.55	146	.55	23	.55	156	.55	104
.60	146	.60	151	.60	15	.60	153	.60	109
.65	141	.65	155	.65	+ 7	.65	150	.65	115
.70	135	.70	158	.70	— 2	.70	147	.70	120

Table III (continuation).

x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$
63.75	+125	65.75	+ 34	67.75	—144	69.75	+ 85	71.75	+ 68
.80	129	.80	26	.80	143	.80	91	80	61
.85	133	.85	19	.85	141	.85	96	.85	55
.90	137	.90	11	.90	138	.90	101	.90	49
.95	141	.95	4	.95	135	.95	106	.95	42
64.00	+144	66.00	— 4	68.00	—132	70.00	+111	72.00	+ 35
.05	147	.05	12	.15	129	.05	115	.05	28
.10	149	.10	19	.10	125	.10	119	.10	22
.15	151	.15	27	.15	121	.15	123	.15	15
.20	153	.20	34	.20	116	.20	126	.20	8
64.25	+154	66.25	— 41	68.25	—112	70.25	—129	72.25	+ 1
.30	155	.30	48	.30	107	.30	132	.30	— 6
.35	155	.35	55	.35	101	.35	134	.35	13
.40	155	.40	62	.40	96	.40	136	.40	20
.45	155	.45	69	.45	90	.45	138	.45	27
64.50	+154	66.50	— 76	68.50	— 84	70.50	+139	72.50	— 33
.55	153	.55	82	.55	78	.55	140	.55	40
.60	152	.60	88	.60	72	.60	141	.60	46
.65	150	.65	94	.65	65	.65	141	.65	53
.70	148	.70	100	.70	59	.70	141	.70	59
64.75	+145	66.75	—105	68.75	— 52	70.75	+141	72.75	— 65
.80	142	.80	110	.80	45	.80	140	.80	71
.85	139	.85	115	.85	38	.85	139	.85	77
.90	135	.90	120	.90	31	.90	138	.90	82
.95	131	.95	124	.95	24	.95	136	.95	88
65.00	+127	67.00	—128	69.00	— 17	71.00	+134	73.00	— 93
.05	123	.05	131	.05	9	.05	132	.05	98
.10	118	.10	135	.10	— 2	.10	129	.10	102
.15	113	.15	137	.15	+ 5	.15	126	.15	107
.20	107	.20	140	.20	12	.20	122	.20	111
65.25	+101	67.25	—142	69.25	+ 19	71.25	+119	73.25	—114
.30	96	.30	144	.30	27	.30	115	.30	118
.35	89	.35	146	.35	34	.35	110	.35	121
.40	83	.40	147	.40	41	.40	106	.40	124
.45	76	.45	148	.45	47	.45	101	.45	127
65.50	+ 70	67.50	—148	69.50	+ 54	71.50	+ 96	73.50	—129
.55	63	.55	148	.55	61	.55	91	.55	131
.60	56	.60	148	.60	67	.60	85	.60	132
.65	48	.65	147	.65	73	.65	80	.65	134
.70	41	.70	146	.70	79	.70	74	.70	135

Table III (continuation).

x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$
73.75	—135	75.75	+ 45	77.75	+ 91	79.75	—117	81.75	+ 8
.80	135	.80	52	.80	87	.80	119	.80	14
.85	135	.85	58	.85	82	.85	121	.85	21
.90	135	.90	63	.90	77	.90	122	.90	26
.95	134	.95	69	.95	71	.95	123	.95	32
74.00	—133	76.00	+ 74	78.00	+ 66	80.00	—124	82.00	+ 38
.05	132	.05	80	.05	60	.05	125	.05	44
.10	130	.10	85	.10	55	.10	125	.10	50
.15	128	.15	90	.15	49	.15	125	.15	55
.20	126	.20	94	.20	43	.20	124	.20	60
74.25	—123	76.25	+ 99	78.25	+ 37	80.25	—123	82.25	+ 65
.30	120	.30	103	.30	30	.30	122	.30	70
.35	117	.35	107	.35	24	.35	121	.35	75
.40	113	.40	110	.40	18	.40	119	.40	80
.45	109	.45	114	.45	11	.45	117	.45	84
74.50	—105	76.50	+117	78.50	+ 5	80.50	—115	82.50	+ 89
.55	101	.55	119	.55	— 1	.55	112	.55	92
.60	96	.60	122	.60	8	.60	110	.60	96
.65	91	.65	124	.65	14	.65	106	.65	100
.70	86	.70	126	.70	20	.70	103	.70	103
74.75	— 81	76.75	+127	78.75	— 26	80.75	— 99	82.75	+106
.80	75	.80	128	.80	33	.80	95	.80	109
.85	70	.85	129	.85	39	.85	91	.85	111
.90	64	.90	130	.90	45	.90	87	.90	113
.95	58	.95	130	.95	51	.95	83	.95	115
75.00	— 52	77.00	+130	79.00	— 56	81.00	— 78	83.00	+117
.05	45	.05	129	.05	62	.05	72	.05	118
.10	39	.10	129	.10	67	.10	68	.10	119
.15	33	.15	128	.15	72	.15	62	.15	120
.20	26	.20	126	.20	77	.20	57	.20	120
75.25	— 20	77.25	+124	79.25	— 82	81.25	— 51	83.25	+120
.30	13	.30	122	.30	87	.30	46	.30	120
.35	— 6	.35	120	.35	91	.35	41	.35	119
.40	+ 0	.40	117	.40	95	.40	34	.40	119
.45	7	.45	114	.45	99	.45	28	.45	117
75.50	+ 13	77.50	+111	79.50	—103	81.50	— 22	83.50	+116
.55	20	.55	108	.55	106	.55	16	.55	114
.60	27	.60	104	.60	110	.60	10	.60	112
.65	33	.65	100	.65	112	.65	— 4	.65	110
.70	39	.70	96	.70	115	.70	+ 2	.70	108

Table III (continuation).

x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$
83.75	+105	85.75	— 93	87.75	— 24	89.75	+109	91.75	— 65
.80	102	.80	97	.80	19	.80	107	.80	70
.85	99	.85	100	.85	13	.85	106	.85	74
.90	95	.99	103	.90	7	.90	104	.90	78
.95	91	.95	105	.95	2	.95	102	.95	81
84.00	+ 87	86.00	—107	88.00	+ 4	90.00	+ 99	92.00	— 85
.05	83	.05	109	.05	10	.05	97	.05	88
.10	79	.10	111	.10	15	.10	94	.10	91
.15	74	.15	113	.15	21	.15	91	.15	94
.20	69	.20	114	.20	26	.20	87	.20	96
84.25	+ 64	86.25	—115	88.25	+ 32	90.25	+ 84	92.25	— 99
.30	59	.30	115	.30	37	.30	80	.30	101
.35	54	.35	116	.35	43	.35	76	.35	103
.40	49	.40	116	.40	48	.40	72	.40	104
.45	43	.45	115	.45	53	.45	67	.45	105
84.50	+ 38	86.50	—115	88.50	+ 58	90.50	+ 63	92.50	—106
.55	32	.55	114	.55	62	.55	58	.55	107
.60	26	.60	113	.60	67	.60	54	.60	108
.65	20	.65	112	.65	71	.65	49	.65	108
.70	14	.70	110	.70	76	.70	44	.70	108
84.75	+ 9	86.75	—108	88.75	+ 80	90.75	+ 38	92.75	—108
.80	+ 3	.80	106	.80	84	.80	33	.80	107
.85	— 3	.85	103	.85	87	.85	28	.85	106
.90	9	.90	101	.90	91	.90	23	.90	105
.95	15	.95	98	.95	94	.95	17	.95	104
85.00	— 21	87.00	— 94	89.00	+ 97	91.00	+ 12	93.00	—102
.05	26	.05	91	.05	99	.05	6	.05	100
.10	32	.10	87	.10	102	.10	+ 1	.10	98
.15	38	.15	83	.15	104	.15	— 5	.15	96
.20	43	.20	79	.20	106	.20	10	.20	93
85.25	— 49	87.25	— 75	89.25	+108	91.25	— 16	93.25	— 90
.30	54	.30	71	.30	109	.30	21	.30	87
.35	59	.35	66	.35	110	.35	26	.35	84
.40	64	.40	61	.40	111	.40	32	.40	80
.45	69	.45	56	.45	111	.45	37	.45	77
85.50	— 73	87.50	— 51	89.50	+112	91.50	— 42	93.50	— 73
.55	78	.55	46	.55	112	.55	47	.55	69
.60	82	.60	41	.60	111	.60	52	.60	64
.65	86	.65	35	.65	111	.65	56	.65	60
.70	90	.70	30	.70	110	.70	61	.70	56

Table III (continuation).

x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$	x	$\frac{\sin x}{x}$
93.75	— 51	95.00	+ 72	96.25	+ 94	97.50	— 11	98.75	— 99
.80	46	.05	76	.30	92	.55	16	.80	100
.85	41	.10	79	.35	89	.60	21	.85	101
.90	36	.15	82	.40	87	.65	26	.90	101
.95	31	.20	86	.45	84	.70	31	.95	101
94.00	— 26	95.25	+ 88	96.50	+ 80	97.75	— 36	99.00	—101
.05	21	.30	91	.55	77	.80	41	.05	101
.10	16	.35	94	.60	73	.85	45	.10	100
.15	10	.40	96	.65	70	.90	50	.15	99
.20	5	.45	98	.70	66	.95	54	.20	98
94.25	+ 0	95.50	+ 99	96.75	+ 62	98.00	— 59	99.25	— 97
.30	6	.55	101	.80	57	.05	63	.30	95
.35	11	.60	102	.85	53	.10	66	.35	93
.40	16	.65	103	.90	49	.15	70	.40	91
.45	21	.70	104	.95	44	.20	74	.45	89
94.50	+ 26	95.75	+104	97.00	+ 39	98.25	— 77	99.50	— 86
.55	31	.80	104	.05	34	.30	80	.55	83
.60	36	.85	104	.10	29	.35	83	.60	81
.65	41	.90	104	.15	24	.40	86	.65	77
.70	46	.95	103	.20	19	.45	89	.70	74
94.75	+ 51	96.00	+102	97.25	+ 14	98.50	— 91	99.75	— 71
.80	55	.05	101	.30	9	.55	93	.80	67
.85	60	.10	100	.35	+ 4	.60	95	.85	63
.90	64	.15	98	.40	— 1	.65	97	.90	59
.95	68	.20	96	.45	6	.70	98	.95	55
								100.00	— 51

$\frac{\text{Sin } x}{x}$ has been calculated for values of the argument from 0 to 100 radians. Inasmuch as the function changes much more slowly for large values of x than for small, it was found convenient to change the value of the interval throughout the table. Accordingly, for values of x from 0 to 20 radians, the values of $\frac{\sin x}{x}$ have been calculated for every 0.01 radian; from 20 to 40 radians, for every 0.02 radian; and from 40 to 100 radians, for every 0.05 radian.

For x less than 0.25 radian, $\frac{\sin x}{x}$ was calculated by means of a Taylor's series expansion about the origin. For x between 0.25 and

6.00 radians, J. Peters' six-place table of natural sines was employed, and for x between 6.00 and 100.00 radians, O. Lohse's five-place table of natural sines was used. The table of $\frac{\sin x}{x}$ was checked by computing first and second differences throughout. Where the second difference indicated probability of an error in the function greater than one in the last place, the value of the function was recomputed.

Inasmuch as $\frac{\sin x}{x}$ is less than unity for all values of x, the values of $\frac{\sin x}{x}$ multiplied by ten thousand are tabulated rather than $\frac{\sin x}{x}$ itself. This avoids the extensive use of zeros. The sign of the function is given only in the first column. Where the function changes sign, the sign is given before each value of the function throughout the row in which the change occurs.

I am indebted to Mr. L. Brockway for assistance in the preparation of the table.

January 24, 1933. Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.

Received: February, 8th. 1933.

On the "Correct Setting" of Crystals.

By

Gilbert Greenwood in Rangoon, Burma.

One of the most interesting characteristics of crystals is their symmetry. This was recognised many years ago and a study of this property led to the classification of crystals into the various systems and classes. E. v. Fedorov attempted to simplify the symmetry relations existing in the crystal kingdom and a very exhaustive study of goniometric data led him to state, as a fundamental law, that all crystals are either pseudotetragonal or pseudohexagonal. This fact, often, only becomes evident when the orientation of the crystal is that of the "correct setting", and thus the law provides a means of finding this correct setting.

In referring a crystal to axes, any three non-coplanar crystal edges may be taken as axes and any face cutting these edges as parametral face determining the relative lengths of these axes. The crystal setting, chosen in this manner, is then very arbitrary and crystallographers have long been concerned in attempting to eliminate this arbitrariness. It has become the general rule to choose axes of symmetry as crystal axes. Even then the choice of the parametral face remains to the individual crystallographer and by choosing one rather than another parametral face, axial ratios between which multiple relationships exist, may be obtained. A common, though very loosely obeyed rule, is to try to give the simplest indices to those faces occuring most freqeuntly.

A school of crystallography, the leaders of which were Mallard, Wallerant and Wulff, established the fact that many crystals are pseudocubic; that is a parametral face could be found so that the lengths of the three axes were practically equal. The criterion for the choice of the parametral face became, therefore, the making of the axial lengths as nearly equal as possible. Such a choice of parametral face takes no account of the development of the crystal faces and quite often the most prevalent form would obtain complicated indices. Again certain crystals are either very "positive" or "negative" in character. A positive crystal is one which possesses a direction in which the rate of growth is very much less than in any other direction. The crystal, there-

fore, tends to a tabular habit, having its large faces perpendicular to this direction of minimum growth. A negative crystal, on the other hand, possesses a direction of marked maximum growth and, therefore, tends to a prismatic habit having the prism edges parallel to this unique direction. In choosing axes for crystals of these types, by means of the Mallard-Wallerant-Wulff method, no attention is paid to these very striking properties of the crystal.

The Fedorov method of finding the "correct setting", that is of choosing axes and a parametral face, is based on a combination of two principles. The directions and lengths of the axes are so chosen that the simplest possible indices are obtained for the faces which occur most often and, in addition, that the axes themselves are as close as possible to either tetragonal or hexagonal ones. He also describes algebraic and trigonometrical methods by means of which numerical values can be obtained for the simplicity of the indices and for the deviation of the actual crystal axes from the ideal tetragonal or hexagonal ones. In this way various alternative settings may be compared and that one found, which approaches most closely to the theoretical requirements.

Crystalline matter is distinguished from matter in other states of aggregation by the regularity of the arrangement of its constituent atoms and molecules, that is by its structure. One might hope that if the structure of any crystal be known, it would be easy to tell what was the correct setting to which it ought to be referred. Let us examine this question a little more closely. Now it has been shown that all crystalline structures can be regarded as a series of interpenetrating space lattices and that the geometrical laws, which apply to a single lattice, hold for the whole complex structure of congruent lattices. We may, therefore, restrict ourselves to the consideration of single lattices. There exist in all lattices, certain obvious parallelepipedal units, having lattice points only at their corners, and the whole structure can be formed by the building together, side by side, of these unit cells. The size and orientation of these unit cells can be found by means of X-ray investigations. Do the axes of these units, give the correct setting of the crystal? A further mathematical consideration shows us, however, that there are an infinite number of ways of forming such parallelepipedal cells. They are, in fact, the cells formed with any three noncoplanar translations of the lattice as edges. Unit cells defined as units of space containing no lattice points are, therefore, of little help in determining the true crystal axes. So far, we have paid no attention to symmetry — one of the most outstanding proderties of crystals. In order to introduce this conception into our choice of a

setting, we will decide to take the most symmetrical of the above-mentioned parallelepipedal cells as the true unit. By the most symmetrical cell we understand that one, the angles of which are equal to or approximate most closely to right angles.

It is, therefore, a matter of interest to compare the settings of crystals as derived by the various methods. The three methods under consideration are:

1. the method of the Mallard-Wallerant-Wulff school;
2. the Fedorov method;
3. the taking of the edges of the above-mentioned most symmetrical unit cell as axes.

E. v. Fedorov[1]) quotes several examples in which his method gives a result different from that obtained by the Mallard school. The salt methyl ammonium chlorocuprate was given, by H. Topsøe[2]), a setting in which the three axes were of practically equal length. E. v. Fedorov found that he had to increase the length of the *c*-axis to three times its previous value. A second example is to be found in the salt dimethyl ammonium bromoplatinate. T. Hiortdahl[3]) and later H. Topsøe[4]) assigned to this crystal almost ideally cubic axes, whilst E. v. Fedorov found that he had to double the *a*-axis.

Investigations were, therefore, made using methyl ammonium chlorocuprate and in place of the platinum salt, the isomorphous chlorostannate which had also been investigated by T. Hiortdahl. It is interesting to note that A. Ries[5]) assigned to this complex salt a set of axes obtained from those of Hiortdahl by doubling the *a*-axis and interchanging it and the *c*-axis. Errors of computation occur, however, in his results. The dimensions of the unit cells have now been measured by means of rotation photographs made in a small cylindrical camera of 57.4 mm. diameter, using CuK_α radiation from a Siegbahn-Hadding X-ray tube.

Methyl ammonium chlorocuprate $[NH_3CH_3]_2CuCl_4$.

The crystals were obtained by mixing equivalent quantities of the two salts — methyl ammonium chloride and cupric chloride — and allowing slow evaporation to take place. They are thin plates of an olive-green colour. Rotation photographs were made about the directions [100], [010], and [001]. The following values were obtained.

1) Z. Krist. **38**, 415. 1904. 2) Z. Krist. **8**, 247. 1884.
3) Z. Krist. **6**, 456. 1882. 4) loc. cit. 5) Z. Krist. **36**, 321. 1902.

$$I_{100} = 7.30\ \text{Å},$$
$$I_{010} = 7.535\ \text{Å},$$
$$I_{001} = 18.55\ \text{Å}.$$

giving an axial ratio:

$$a : b : c = 0.972 : 1 : 2.465.$$

The axial ratio obtained by H. Topsøe is:

$$a : b : c = 0.972 : 1 : 0.833.$$

and that deduced from it by E. v. Fedorov is:

$$a : b : c = 0.972 : 1 : 2.499.$$

X-ray evidence is, therefore, definitely in support of Fedorov's theory.

An accurate determination of the density of the salt of the salt was made and the following result obtained:

$$D_4^{20} = 1.719.$$

The number of molecules in the unit cell is therefore:

$$N = \frac{1.719 \times 18.55 \times 7.30 \times 7.535 \times 10^{-24}}{269.7 \times 1.65 \times 10^{-24}} = 3.95 \approx 4.$$

Dimethyl ammonium chlorostannate $[NH_2(CH_3)_2]_2SnCl_4$.

This salt was obtained by the slow evaporation of an aqueous solution containing equivalent quantities of the two constituent salts. Rotation photographs, made about the directions [100], [010], and [001], give as results:

$$I_{100} = 14.00\ \text{Å},$$
$$I_{010} = 7.20\ \text{Å},$$
$$I_{001} = 7.08\ \text{Å}.$$

Another measurement for the b-axis was obtained from an oscillation photograph made on a flat plate in a larger camera. It gave as result:

$$I_{010} = 7.16\ \text{Å}.$$

The axial ratio obtained from the above measurements is:

$$a : b : c = 1.944 : 1 : 0.985.$$

The axial ratio given by T. Hiortdahl is:

$$a : b : c = 0.9807 : 1 : 0.9844,$$

and that deduced from it by the method of E. v. Fedorov is:

$$a : b : c = 1.9614 : 1 : 0.9844.$$

Again we see that the X-ray evidence is in agreement with the views of E. v. Fedorov.

To compare this data with that of A. Ries let us interchange the a-axis and the c-axis, thus obtaining an axial ratio:

$$a' : b' : c' = 0.9844 : 1 : 1.9614.$$

A. Ries gives:

$$a' : b' : c' = 1.0158 : 1 : 1.9661.$$

A recalculation using the data of A. Ries gives:

$$a' : b' : c' = 0.9855 : 1 : 1.9667.$$

This is now in good agreement with the X-ray values.

A. Ries found the density of the salt to be 1.850. Using this value the number of molecules in the unit cell is:

$$N = \frac{1.850 \times 14.00 \times 7.20 \times 7.08 \times 10^{-24}}{393.5 \times 1.65 \times 10^{-24}} = 2.08 \approx 2.$$

Summary.

The choosing of the axes of reference of crystals is, in general, an arbitrary process. Various attempts have, however, been made by crystallographers to reduce the arbitrariness of the problem and even to find a unique set of axes. The Mallard-Wallerant-Wulff method, which could be applied in many cases, was to find a set of practically cubic axes. E. v. Fedorov, as a result of his classification of crystals into pseudotetragonal and pseudohexagonal types, was led to an entirely different method of finding a "correct setting". In certain cases where almost ideally cubic axes of the Mallard type could be found, this second method gave another set of axes. Modern X-ray work reveals many details of the structure of crystals and an attempt is made to find a crystal setting related to this structure. The axes of this X-ray setting have been taken to be the edges of the most symmetrical unit cell to be found in the structure. Two cases of settings, contradictory according to the Mallard and the Fedorov ideas are given by the crystals of methyl ammonium chlorocuprate and dimethyl ammonium bromoplatinate. X-ray studies have been made on the chlorocuprate and on the isomorphous dimethyl ammonium chlorostannate. The results obtained are in agreement with the Fedorov settings.

Judson College, The University, Rangoon.

Received February 8th, 1933.

The Structure of Sanidine and Other Felspars.

By

W. H. Taylor, Manchester University.

(With 7 figures.)

I. Introduction.

A large proportion of the earth's crust consists of felspars and our knowledge of silicate structures cannot be considered satisfactory if we lack detailed information regarding the atomic arrangement in these important minerals. Machatschki[1]) showed (in 1928) in a most interesting paper that it is very probable that the felspars are based on a framework of linked tetrahedra of oxygen atoms, each tetrahedron containing a silicon or aluminium atom, with the kations (*K*, *Na*, *Ca*, *Ba*) located in the interstices of the oxygen framework. Schiebold[2]) published (in 1927) unit cell and space-group data for a number of felspars, and discussed the dimensional features which suggest that they may be pseudocubic or pseudo-tetragonal. In 1929 Schiebold[3]) also published a more detailed account of his work, including a list of parameters determining the position of every atom in a pseudotetragonal unit cell which he says is the essential unit common to all felspar structures. The parameters listed are given as preliminary values, and more exact values are promised. Professor W. L. Bragg[4]) pointed out in 1930 that Schiebold's structure appears to bring certain oxygen atoms much too close together, the interatomic distance being about one half the normal value. The work described in the present paper was undertaken at the suggestion of Professor Bragg, with a view to deciding whether Schiebold's felspar structure is essentially correct, or whether some quite different atomic arrangement may be suggested.

Sanidine was used for a first attempt because good crystals were available and because its monoclinic symmetry would simplify the calculations involved in a search for atomic parameters. The results

---

1) Machatschki, Ctbl. Min. **3**, 97. 1928.

2) Schiebold, Fortschr. Min. **12**, 78. 1927; Trans. Faraday Soc. **25**, 317. 1929.

3) Schiebold, Ctbl. Min. **1929**.

4) W. L. Bragg, Z. Krist. **74**, 237. 1930.

which are described in this paper indicate that it is probably necessary to revise Schiebold's structure-determination at any rate for some felspars, and a complete investigation is being undertaken in this laboratory of other important members of the felspar group. A full discussion of Schiebold's results is rather difficult, on account of the very general terms in which they are described by Schiebold himself, and the present paper will be confined as far as possible to a statement of the results which I have obtained for sanidine. Sections II and III which follow contain a detailed account of the method used to determine the structure and in Section IV its main features are described.

II. The Experimental Data.

All the data used in the present investigation was obtained from two platy crystals of sanidine from a hornblende-sanidine block from Mt. Vesuvius, Italy. The specimens are labelled British Museum 51504, and I am greatly indebted to Dr. L. J. Spencer, F. R. S., and Mr. F. A. Bannister (of the British Museum) who very kindly supplied these and other felspar specimens which we hope to use. The density is given (by Mr. Bannister) as 2,57, and the refractive index as 1,52. A chemical analysis is not available at the moment but we have assumed (for the purpose of F-calculations) that one third of the potassium represented by the chemical formula $KAlSi_3O_8$ has been replaced by sodium: in any case the replacement of a portion of the potassium by sodium makes little difference to calculated F-values except for very small glancing angles.

A Laue photograph taken with the X-rays parallel to the face (010) shows a symmetry plane (010), as expected, thus indicating either that the crystal is truly monoclinic or that the departure from monoclinic symmetry is slight.

Rotation photographs about the crystallographic c axis [001] give the axial length as $c = 7.1$ Å., photographs about the b axis [010] give $b = 12.9$ Å., and all the reflections on both sets of photographs can be indexed by assuming for the third axial length $a = 8.4$ Å. These axial lengths are approximate ($\pm$ 0.1 Å probably), and agree with those found by Schiebold. The angle of this monoclinic unit cell is $\beta = 116°$, and the cell contains 4 molecules of $KAlSi_3O_8$. All reflections observed have indices $\{hkl\}$ such that $(h+k)$ is even—i. e. the cell is centred on the (001) face—but no other halvings are observed so that the space group (assuming monoclinic holohedry) is C_{2h}^3. All this is in agreement with Schiebold's published results.

The intensities of reflection used for comparison with F-values calculated on the basis of an assumed structure, were obtained by visual estimation of the relative blacknesses of the spots on the rotation photographs. They include all reflections of type $\{0kl\}$ within certain limits of glancing angle, together with a large number of reflections of type $\{hkl\}$, with some of types $\{hk0\}$ and $\{h0l\}$. Reflections $\{0kl\}$ are the most reliable, because most of these were observed twice—once on plates with rotation about the c axis [001], once on plates with rotation about b [010]. The other reflections were (in general) observed once only, so that for a variety of reasons these intensities are not so reliable as those from reflections $\{0kl\}$.

The elements of symmetry in C_{2h}^3 are arranged as follows:

Symmetry centres I:	$000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0;\ \frac{1}{2}00,\ 0\frac{1}{2}0;\ 00\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2},\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$
II:	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0,\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}0,\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}0,\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}0;\ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2};$
Reflection planes:	$(010)_0$ and $(010)_{\frac{1}{2}}$
Glide planes:	$(010)_{\frac{1}{4}}$ and $(010)_{\frac{3}{4}}$ with glide $a/2$.
Digonal rotation axes:	$[010]_{00}\ [010]_{\frac{1}{2}0};\ [010]_{0\frac{1}{2}}\ [010]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$.
Digonal screw axes:	$[010]_{\frac{1}{4}0}\ [010]_{\frac{3}{4}0};\ [010]_{\frac{1}{4}\frac{1}{2}}\ [010]_{\frac{3}{4}\frac{1}{2}}$.

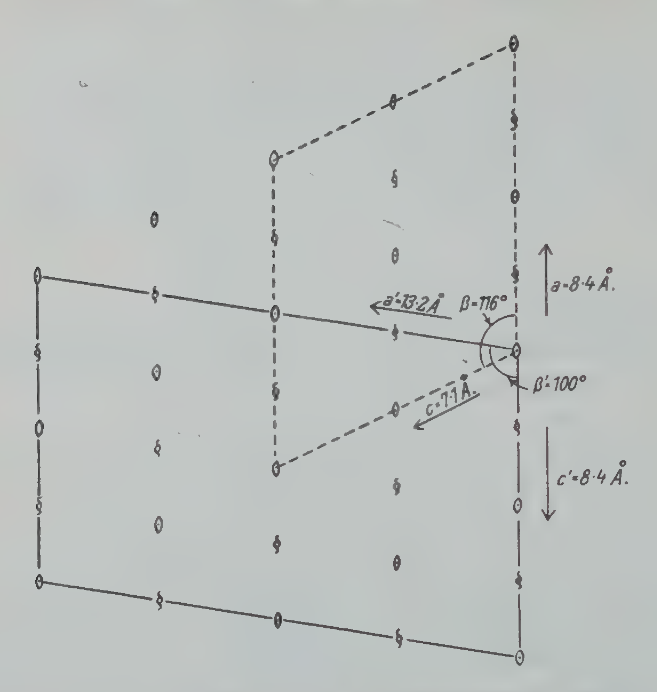
A point in a general position in the unit cell is converted by the operation of the symmetry elements into a group of eight equivalent points; four-fold points lie on reflection planes or rotation axes or at symmetry centres II, and two-fold points lie at symmetry centres I. Figure 1 shows the disposition of the symmetry elements in the unit cell of sanidine.

It may be useful at this point to remark that we have no evidence that sanidine is either pseudo-cubic or pseudo-tetragonal (as is asserted by Schiebold) except dimensionally[1]). According to Schiebold, the crystallographic a-axis [100] is pseudotetragonal, and his parameters are quoted[2]) with reference to a body-centred pseudo-tetragonal unit cell $a_0'' \, b_0'' \, c_0''$ with $a_0'' = [1\bar{1}2]$ $b_0'' = [112]$ $c_0'' = [\bar{1}00]$ and containing 4 molecules of $KAlSi_3O_8$ in the case of orthoclase. The relationship with the crystallographic cell is more easily seen if instead of the above body-centred cell $a_0'' \, b_0'' \, c_0''$, an equivalent all-face-centred cell $a' \, b' \, c'$ is used, with $a' = [102]$ $b' = [010]$ $c' = [\bar{1}00]$ and corresponding angles $\alpha' = 90°$ $\beta' = 100°$, $\gamma' = 90°$. This cell is dimensionally pseudotetragonal about the c' axis (crystallographic a-axis [100]) and is in fact merely an alter-

1) See also Section IV. The tetrahedron framework is pseudotetragonal when viewed in projection parallel to the a-axis.

2) Schiebold, Ctbl. Min. 1929, 378.

native monoclinic unit cell with all faces centred and containing 8 molecules of $KAlSi_3O_8$. This cell is also outlined in Figure 1.



0 Rotation axis [010] with symmetry centres at heights 0, 6.45, 12.9 Å.
§ Screw axis [010] with symmetry centres at heights 3.22, 9.67 Å.
Symmetry planes (010) at heights 0, 6.45, 12.9 Å.
Glide planes (010) at heights 3.22, 9.67 Å.

Fig. 1. The unit cell and symmetry elements of sanidine. — The unit cell in dotted line is the base-centred crystallographic cell $a\ b\ c$ containing 4 molecules of composition $KAlSi_3O_8$. — The unit cell in full line is the pseudotetragonal cell $a'\ b'\ c'$ containing 8 molecules of composition $KAlSi_3O_8$.

III. Determination of the Structure.

Reference to Figure 1 shows that if we consider the large monoclinic cell $a'\ b'\ c'$ with $\beta' = 100°$ we can consider it as divided (by reflection planes and pairs of rotation axes) into eight (nearly rectangular) boxes, each $6.5 \times 6.5 \times 4.2$ Å^3 approximately, and each containing $KAlSi_3O_8$— i. e. 8 molecules in the face-centred cell $a'\ b'\ c'$. If we assume that the felspar structure is based on a framework of linked tetrahedra, then each 'box' in the unit cell must contain four tetrahedra—i. e. $AlSi_3O_8$— and the dimensions of the 'box' suggest that the four tetrahedra are

arranged in a ring, with two tetrahedron vertices pointing upwards and two downwards (thus accounting for the height of the 'box', 4.2 Å, which is 2×2.1 Å the height of a single tetrahedron of oxygen atoms with diameter 2.6 Å). Such a ring of four tetrahedra cannot fit squarely in a (nearly rectangular) box 6.5×6.5 Å² in size, and must be rotated so that it fits in the box with two oxygen atoms lying on the reflection planes and two lying on rotation axes at the sides of the box. Figure 2

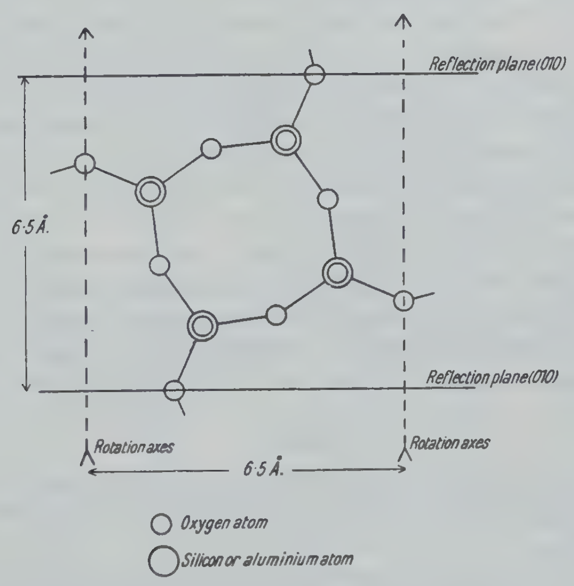


Fig. 2. Portion of the unit cell containing a ring of four tetrahedra. If the box is supposed rectangular, the rotation axes are at heights 0, 4.2 Å above the plane of the diagram, the bases of tetrahedra are in the plane of the diagram, two vertices are 2.1 Å above it, and two are 2.1 Å below it. — This idealised diagram should be compared with Figure 4.

represents such a ring of four tetrahedra fitted in the box. If now the space group symmetry elements operate on this ring of tetrahedra, it is found that the four tetrahedra in the ring are linked everywhere to other tetrahedra, so forming a continuous tetrahedron framework throughout the crystal. In order to secure this continuous linkage it is not necessary to distort the tetrahedra seriously, though some of them are tilted slightly from the ideal position described above. So far as the author can discover, this is the only way of arranging linked tetrahedra in conformity with the symmetry elements of the space group C_{2h}^{3}.

It should be noted that, as usual, *Al* and *Si* atoms inside tetrahedra are supposed indistinguishable.

Assuming this arrangement of tetrahedra, it remains to assign positions to the potassium atoms. They number four per unit cell ($a = 8.4$ Å, $b = 12.9$ Å, $c = 7.1$ Å) and in accordance with the space group symmetry must therefore lie either on rotation axes or reflection planes, or at symmetry centres. (The possibility that the potassium ions might lie in positions forbidden by formal space group theory was not forgotten, but there is of course no reason to suppose that this is the case unless it is impossible to find a structure with strict space group symmetry which also explains the intensities of reflection.) Trials show that the intensities of reflections of low indices of types $\{0k0\}$, $\{00l\}$, and $\{0kl\}$ are explained if the potassium atoms are placed on the reflection planes, approximately midway between the points where adjacent rotation axes intersect the planes.

From this point the determination of the structure consists of a laborious search for more accurate atomic parameters which will give calculated F-values in agreement with the observed relative intensities of a large number of reflections. Table I gives the atomic coordinates finally selected, Tables II, III, IV, and V give calculated F-values and

Table I.
Coordinates of atoms in the unit cell of sanidine.

Atom	Number in cell	θ_1	θ_2	θ_3	x Å	y Å	z Å
O_{A_1}	4	0°	50°	0°	0	1.79	0
O_{A_2}	4	237	0	85	5.53	0	1.68
O_B	8	295	55	85	6.90	1.97	1.68
O_C	8	0	115	90	0	4.12	1.78
O_D	8	55	45	150	1.28	1.61	2.96
Si_1	8	0	67	78	0	2.40	1.54
Si_2	8	253	40	125	5.90	1.43	2.47
K	4	106	0	50	2.47	0	0.99

The coordinates are referred to the crystallographic unit cell with axes $a = 8.4$ Å, $b = 12.9$ Å, $c = 7.1$ Å, and $\beta = 116°$.

θ_1 θ_2 θ_3 are the angular coordinates used in calculating F-values and are given by the expressions $\theta_1 = 2\pi \frac{x}{a}$, $\theta_2 = 2\pi \frac{y}{b}$, $\theta_3 = 2\pi \frac{z}{c}$.

Silicon and aluminium atoms are not distinguished in the above Table; the groups $8\,Si_1 + 8\,Si_2$ must include 12 silicon atoms and 4 aluminium atoms.

For the purpose of F-calculations, one third of the potassium is supposed replaced by sodium.

Table II.
Comparison of observed and calculated intensities of reflection.
Reflections of type $\{0kl\}$.

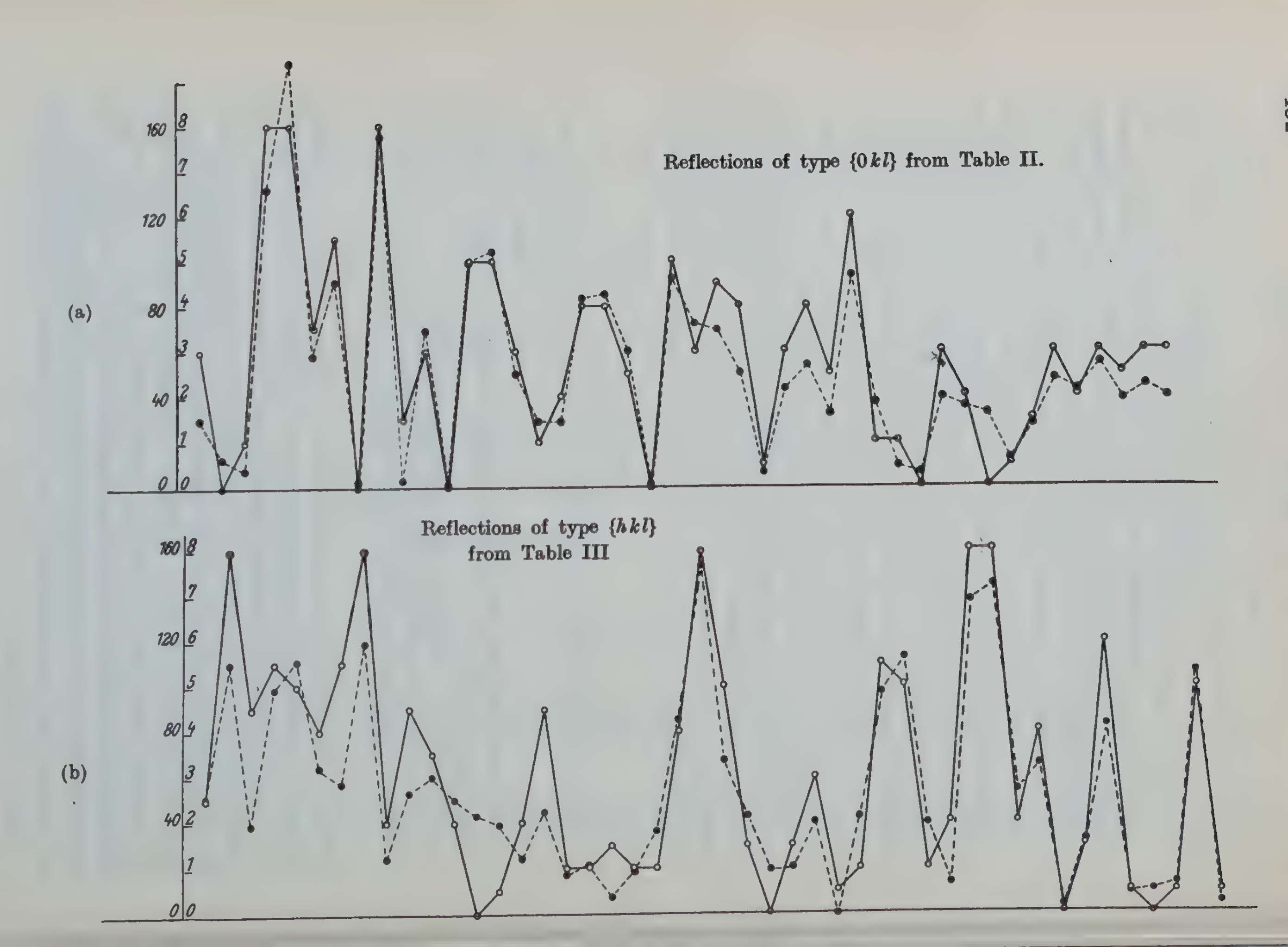
sin θ	Indices	Calculated F-value	Observed Intensity	sin θ	Indices	Calculated F-value	Observed Intensity
.057	020	— 30	3	.277	005	72	3
.057	001	— 13	nil	.277	064	69	4 or 5
.079	021	8	1	.277	083	50	4
.112	040	— 132	8	.283	0.10.1	— 6	nil or < 1
.112	002	— 188	8	.283	025	— 43	3
.124	022	58	3 or 4	.298	0.10.2	— 53	4
.126	041	91	5 or 6	.298	045	— 32	2 or 3
.158	042	— 6	nil	.313	084	— 93	6
.166	060	155	8	.322	065	37	1
.167	003	— 3	1 or 2	.333	0.12.0	9	1
.176	061	69	3	.333	006	— 6	nil
.176	023	1	nil	.339	0.12.1	39	3
.201	062	— 100	5	.339	026	35	2
.201	043	— 104	5	.352	0.12.2	— 32	nil
.222	080	50	3	.353	046	— 12	nil or 1
.222	004	29	1	.355	085	— 27	1 or 2
.229	081	— 29	2	.372	0.12.3	— 47	3
.231	024	— 83	4	.372	066	— 42	2
.236	063	— 85	4	.390	007	— 54	3
.248	082	60	2 or 3	.394	027	38	2 or 3
.250	044	1	nil	.401	086	44	3
.277	0.10.0	92	5	.405	047	39	3

In this Table, θ is the glancing angle corresponding to MoK_α radiation of wavelength $\lambda = 0.71$ Å.

All indices are referred to the crystallographic unit cell.

The observed intensities are arranged in an arbitrary scale in which 1 or 2 is weak, 3 or 4 medium, 5 or 6 strong, 7 or 8 very strong.

observed relative intensities of reflection for a large number of planes. Figure 3 reproduces the results (given in Tables II, III, IV, and V) in a form convenient for rapid examination. The agreement between observation and calculation is almost perfect for reflections $\{0kl\}$, and good for general reflections $\{hkl\}$, and it seems likely that the structure is essentially correct. In considering these comparisons of observed and calculated intensities, it is perhaps worth while to recall that the real symmetry of sanidine cannot be monoclinic holohedry; for the $Al:Si$ ratio is always 1:3, so that the 16 $(Al + Si)$ atoms which in this structure are divided into two groups 8 Si_1 and 8 Si_2 without attempting to dis-



(a)
Reflections of type {0kl} from Table II.
0 40 80 120 160
0 1 2 3 4 5 6 7 8
(b)
Reflections of type {hkl}
from Table III
0 40 80 120 160
0 1 2 3 4 5 6 7 8

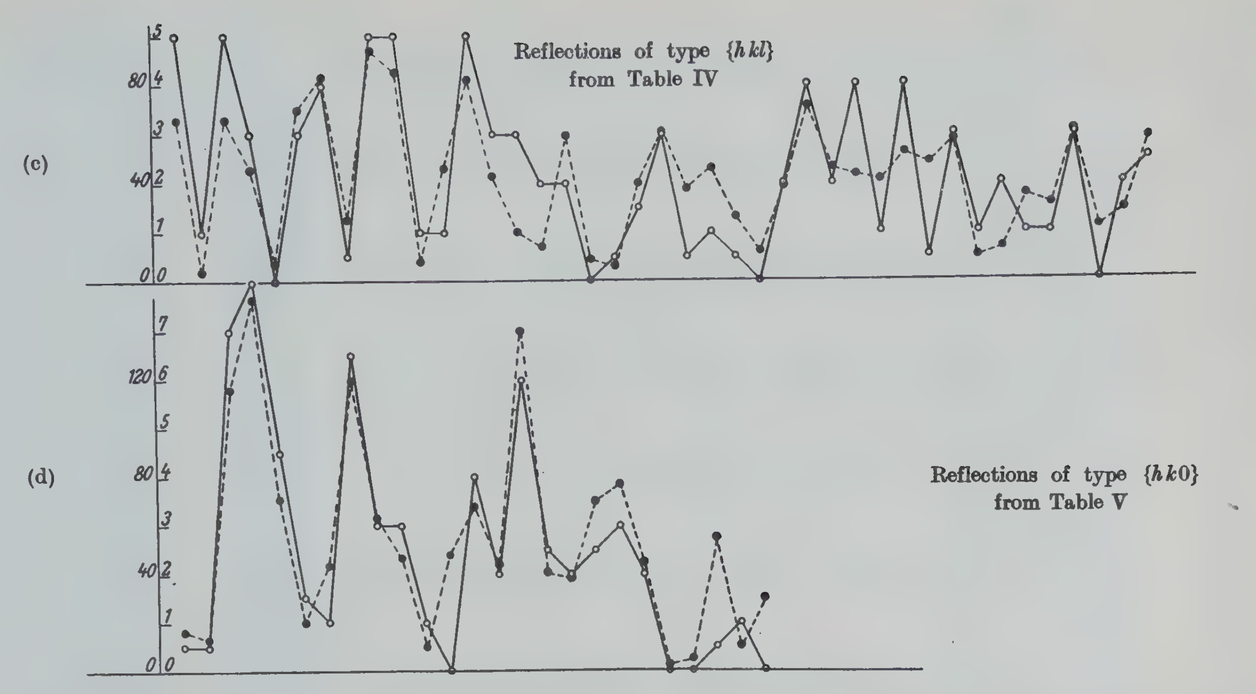


Fig. 3 (a), (b), (c) and (d). Comparison of observed intensities and calculated F-values for sanidine. Four sets of reflections (tabulated in Tables II, III, IV and V) are represented. For each set the right-hand scale (0 to 8) represents observed intensities, the left-hand scale (0 to 160) calculated F-values. Points representing observed intensities are connected by full lines, points representing F-values are connected by dotted lines. The four scales of observed intensities are similar but not identical.

tinguish *Si* from *Al*, must really be divided into four groups of which three contain 4 *Si* each and one contains 4 *Al*. This is possible either if the symmetry is triclinic or if it is monoclinic but not holohedral;

Table III.
Comparison of observed and calculated intensities of reflection.
Reflections of type $\{hkl\}$: first set.

sin θ	Indices	Calculated *F*-value	Observed Intensity	sin θ	Indices	Calculated *F*-value	Observed Intensity
.062	$11\bar{1}$	— 51	2 or 3	.250	114	67	5
.097	130	— 110	8	.250	$28\bar{2}$	44	1 or 2
.101	$13\bar{1}$	39	4 or 5	.256	281	— 19	nil
.104	$11\bar{2}$	99	5 or 6	.256	$19\bar{1}$	— 20	1 or 2
.121	131	— 111	5	.262	$\bar{1}15$	40	3
.123	$22\bar{2}$	64	4	.264	191	0	< 1
.131	$13\bar{2}$	57	5 or 6	.268	$\bar{2}83$	42	1
.139	$24\bar{1}$	— 119	8	.270	$19\bar{2}$	97	5 or 6
.144	240	20	2	.275	$13\bar{5}$	— 112	5
.149	$15\bar{1}$	53	4 or 5	.277	$46\bar{4}$	39	1
.155	$\bar{1}13$	60	3 or 4	.280	$48\bar{1}$	— 13	2
.164	151	— 50	2	.281	$48\bar{2}$	137	8
.171	$15\bar{2}$	— 43	nil	.282	282	144	8
.175	$13\bar{3}$	39	nil or < 1	.288	480	— 54	2
.188	$35\bar{1}$	— 24	2	.298	$2.10.\bar{2}$	— 65	4
.199	$26\bar{2}$	— 45	4 or 5	.299	$\bar{2}84$	1	nil
.201	$17\bar{1}$	— 17	1	.303	115	30	1 or 2
.208	$\bar{1}14$	— 21	1	.312	$48\bar{4}$	— 82	5 or 6
.213	171	7	1 or 2	.312	$1.11.\bar{1}$	9	< 1
.224	$13\bar{4}$	— 18	1	.314	135	— 11	nil
.237	$\bar{2}81$	36	1	.317	283	14	1
.239	$46\bar{1}$	85	4	.333	155	106	5
.241	280	— 153	8	.357	284	— 4	1

In this Table, θ is the glancing angle which corresponds to radiation of wave length $\lambda = 0.71$ Å, all indices are referred to the crystallographic unit cell, and the scale of observed intensities is similar to that of Table II (not identical with it).

the latter suggestion seems reasonable because adularia is reported[1]) to be pyroelectric. In any case, the tetrahedra of oxygen atoms around aluminium atoms will probably be rather larger than those around silicon atoms, and the fact that this difference is not taken into account may

1) Hankel, Wied. Ann. 1, 280. 1877.

explain some of the discrepancies found in Tables III, IV, and V[1]). It is also to be remembered that if some potassium atoms are replaced by smaller sodium atoms, there will certainly be corresponding alterations in their oxygen atom environment.

Table IV.

Comparison of observed and calculated intensities of reflection.

Reflections of type $\{hkl\}$: second set.

$\sin\theta$	Indices	Calculated F-value	Observed Intensity	$\sin\theta$	Indices	Calculated F-value	Observed Intensity
.250	114	67	5	.335	225	— 38	< 1
.252	$\bar{3}15$	— 4	1	.341	$\bar{4}85$	— 46	1
.260	$\bar{4}05$	66	5	.343	$\bar{5}56$	26	< 1
.261	134	— 46	3	.345	$\bar{1}56$	12	nil
.264	$\bar{3}35$	— 7	nil	.350	245	— 39	2
.265	$\bar{4}25$	— 70	3	.352	$\bar{4}07$	— 71	4
.281	$\bar{4}45$	— 83	4	.353	194	46	2
.285	154	— 25	nil or 1	.353	$\bar{3}95$	— 43	4
.287	$\bar{3}55$	94	5	.357	$\bar{4}27$	41	1
.301	$\bar{3}16$	85	5	.358	$\bar{3}76$	53	4
.307	$\bar{4}65$	— 8	1	.368	$\bar{4}47$	48	< 1
.312	$\bar{3}36$	— 46	1	.368	$\bar{6}07$	— 10	1
.314	$\bar{4}84$	— 82	5	.370	$\bar{5}76$	— 13	2
.315	$\bar{5}16$	— 43	3	.374	$\bar{6}27$	35	1
.315	174	20	3	.374	$\bar{1}76$	— 31	1
.317	$\bar{3}75$	— 13	2	.385	206	— 61	3
.319	$\bar{1}16$	— 59	2	.385	$\bar{6}47$	— 22	nil
.323	$\bar{5}36$	9	nil	.404	$\bar{6}67$	— 29	2
.328	$\bar{1}36$	6	< 1	.411	445	57	3
.331	$\bar{3}56$	— 40	1 or 2	.430	$\bar{6}87$	58	2 or 3
.332	205	60	3				

In this Table, θ is the glancing angle which corresponds to radiation of wave length $\lambda = 0.71$ Å, all indices are referred to the crystallographic unit cell, and the scale of observed intensities is similar to those of Tables II and III (not identical with them).

---

1) If the symmetry is reduced from monoclinic holohedry it is also possible to rearrange the tetrahedra of oxygen atoms in such a way as to build up a structure rather similar to Schiebold's, which when viewed in projection parallel to the a axis [100], is identical with that proposed in the present paper; but I have not found it possible to explain the intensities of reflections of the type $\{hkl\}$ on the basis of this alternative tetrahedron framework.

Table V.

Comparison of observed and calculated intensities of reflection.

Reflections of type $\{hk0\}$.

$\sin\theta$	Indices	Calculated F-value	Observed Intensity	$\sin\theta$	Indices	Calculated F-value	Observed Intensity
.054	110	16	< 1	.272	550	44	2
.094	200	— 13	< 1	.282	600	140	6
.096	130	— 116	7	.287	620	— 41	2 or 3
.108	220	— 153	8	.302	640	— 39	2
.143	310	71	4 or 5	.326	660	70	2 or 3
.145	240	20	1 or 2	.330	710	77	3
.163	330	44	1	.339	730	— 45	2
.188	400	120	6 or 7	.357	750	— 2	nil
.196	420	— 63	3	.376	800	5	nil
.197	350	46	3	.380	820	— 55	1
.218	440	— 10	1	.391	840	10	1
.237	510	— 48	nil	.410	860	30	nil
.250	530	— 68	4				

In this Table, θ is the glancing angle which corresponds to radiation of wave length $\lambda = 0.71$ Å, all indices are referred to the crystallographic unit cell, and the scale of observed intensities is similar to those of Tables II, III, and IV (not identical with them).

It is not claimed that the above structure is uniquely determined to the exclusion of all other possible structures: this cannot be the case when quantitative data alone is used. But the very close agreement between observation and calculation for the many reflections considered is strong evidence in its favour.

IV. Important Features of the Structure.

On account of the low symmetry it is unfortunately almost impossible to show all the features of the structure in a single diagram, but it is hoped that the more important may be described with the aid of special sectional diagrams.

In the structure proposed there are two kinds of tetrahedral groups of oxygen atoms, one around silicon (or aluminium) atoms of type Si_1, the other around atoms of type Si_2. In the first case the silicon-oxygen distances are 1.55, 1.7, 1.7, 1.75 Å, and the oxygen-oxygen distances 2.55, 2.6, 2.7, 2.7, 2.8, 2.95 Å, in the second case they are 1.6, 1.65, 1.7, 1.7 Å and 2.55, 2.55, 2.7, 2.8, 2.85, 2.9 Å. These interatomic distances are close to the values found in other silicates, and both tetrahedral groups are nearly regular. The potassium atom has as nearest neighbours

six oxygen atoms at about 2.85 Å distance, with four more at about 3.1 Å. This is the type of environment to be expected for this large atom. Every oxygen atom in the structure is held in common by two tetrahedra, and is also linked to either one or two potassium atoms (taking into account bonds of length 3.1 Å as well as those of length 2.85 Å). In other structures based on linked tetrahedron frameworks the bonds of a *Si—O—Si* or *Si—O—Al* linkage are usually inclined at an angle of 120° to 160°; in the sanidine structure the bond angles are 120°, 130°, 140°, 150°, 160° approximately.

The nature of the tetrahedron framework may best be described with reference to the large all-face centred monoclinic cell $a'b'c'$ (outlined in Figure 1) with $a' = 13.2$ Å, $b' = 12.9$ Å, $c' = 8.4$ Å, $\beta' = 100°$. If this cell is viewed along the positive direction of the c'-axis (i. e. along the negative direction of the crystallographic a-axis) then the base of the cell (the plane (001) of the cell $a'b'c'$) consists of a sheet of tetrahedra as shown in Figure 4. In this diagram the c'-axis is normally down into the plane of the diagram, b' is in the plane, and a' slopes up from right to left of the diagram. The sheet of tetrahedra consists of rings of four tetrahedra linked together so as to form also rings of eight, and the whole sheet, when viewed in projection as in Figure 4, is pseudo-tetragonal; when the heights of the atoms are taken into account, the sheet is no longer pseudo-tetragonal.

There are two simple ways of describing the linkage of successive sheets to form a three-dimensional framework. First we may consider the sheet as our unit of structure: then the next sheet above that shown in Figure 4 is produced by the operation of either the rotation axes (which are perpendicular to the reflection planes) or the glide planes (midway between reflection planes, parallel to them, with glide $\frac{a}{2}$ (crystallographic axes) or $\frac{c'}{2}$ (referred to the large cell)). This new sheet is linked to the original sheet by oxygen atoms '*B*' each of which is common to one tetrahedron from each sheet. Thus successive sheets are linked together throughout the whole crystal.

Alternatively, we may consider the ring of four tetrahedra as the unit of structure. Such rings occur at intervals $\frac{c'}{2}$ perpendicular to the plane of Figure 4, one ring being formed from the next by the operation of rotation axes or glide planes as above. In each four-ring two adjacent tetrahedron vertices point up, the other two point down; the two which

point up are linked to the two downward vertices of the next four-ring above, the two which point down are linked to the upward vertices of the next four-ring below. Thus every four-ring of the sheet shown in Figure 4 is linked to similar four-rings above and below, in such a way

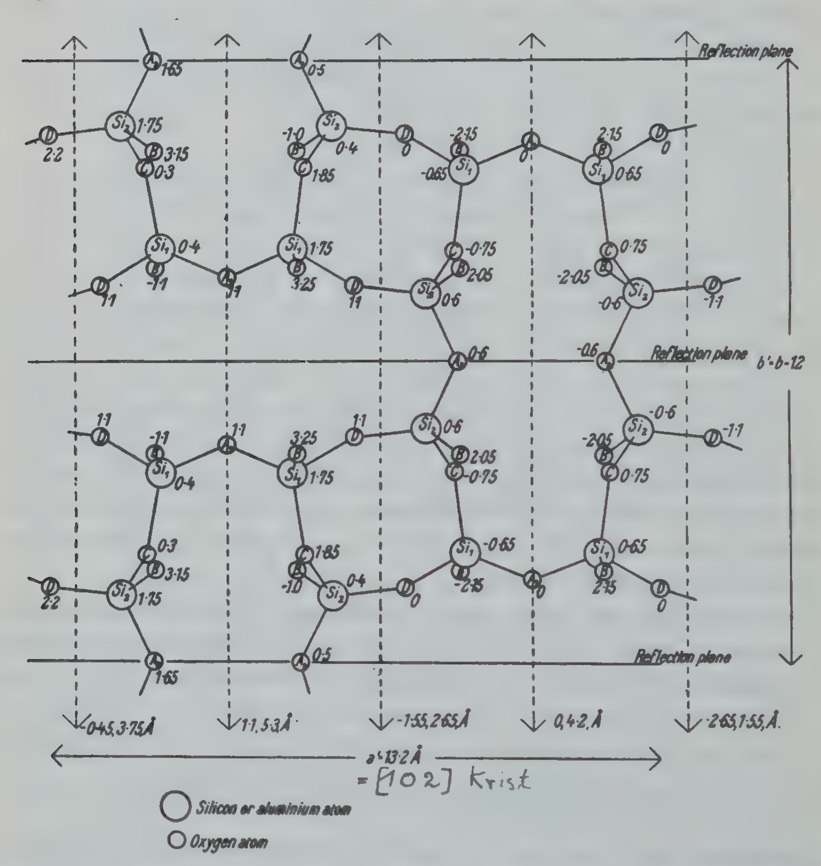


Fig. 4. Sheets of tetrahedra in the sanidine structure. — The axis a' slopes up from right to left of the diagram. The lettering of the atoms corresponds to that in Table I, and their heights (above the plane of the diagram) are given in Å. Reflection planes are shown by full lines, rotation axes by dotted lines (heights in Å above the plane of the diagram).

that pairs of tetrahedra from successive four-rings also form new rings of four. This is illustrated in Figure 5, which is idealised for the sake of simplicity, and shows how continuous chains of four-rings are formed parallel to the c'-axis (crystallographic a-axis). The actual tilt of the four-rings is indicated in Figure 6.

Figure 6 shows the nature of the environment of the potassium atom, which is about 3.6 Å from the six nearest silicon (or aluminium) atoms.

Professor Bragg has pointed out to me that there is an interesting relationship between the sanidine structure and that of danburite[1])

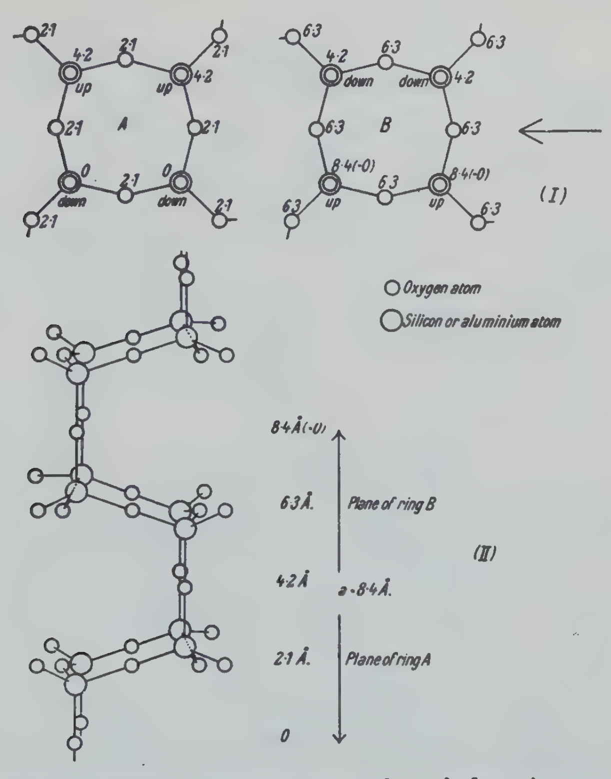


Fig. 5. Idealised diagram of continuous chains of tetrahedron rings parallel to the *a*-axis. In (I) the rings are viewed along the *a*-axis, the numbers indicating the heights of oxygen atoms above the base plane. Ring *B* is to lie above Ring *A* in such a way that the oxygen atoms at height 4.2 Å above the base plane are common to both rings. The four tetrahedra thus linked together (2 from *A*, 2 from *B*) form a new ring of 4 tetrahedra. — In (II) the linked rings are viewed in the direction indicated by the arrow in the upper diagram.

$CaB_2Si_2O_8$. Danburite is orthorhombic and its unit cell bears no very obvious relationship to that of the felspar; but the danburite structure is based on rings of four tetrahedra (of composition $B_2Si_2O_8$) similar to those in sanidine and linked together to form continuous chains of four-

1) Dunbar and Machatschki, Z. Krist. 76, 133. 1930.

rings similar to those shown in Figure 5. The danburite chains are parallel to the c-axis [001] of length 7.7 Å, which is rather shorter than the sanidine a-axis [100] (8.4 Å) because in sanidine the four-rings are more tilted

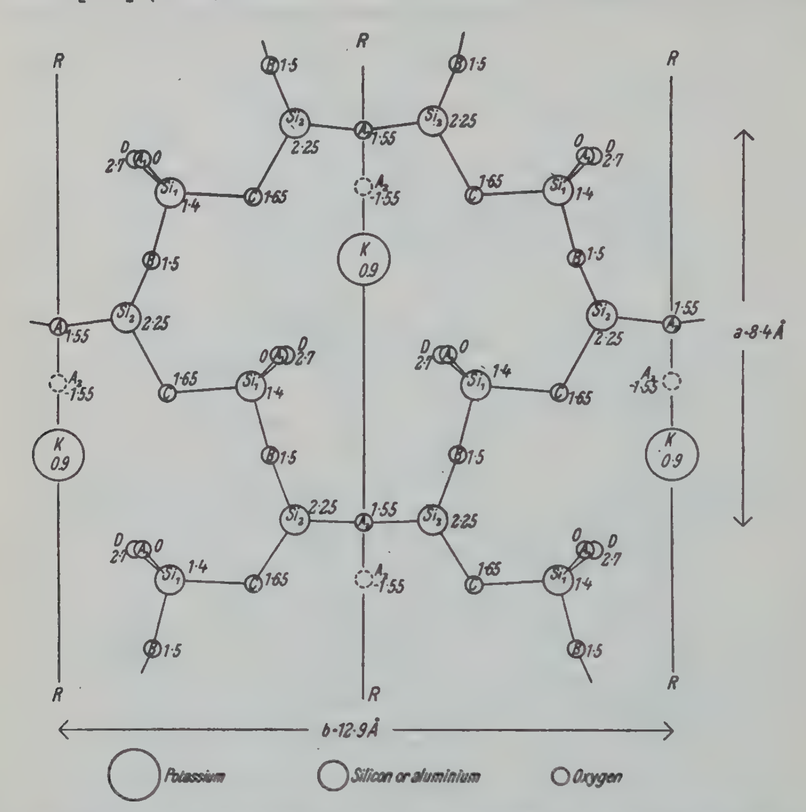


Fig. 6. A portion of the unit cell of sanidine viewed along the normal to the face (001). The lines RRR represent reflection planes, the lettering corresponds to that of Figure 4 and of Table I, and the numbers give the distances of the atoms in Å below the plane of the diagram (except for 4 atoms A_2 drawn in dotted line which are above the plane of the diagram). — The diagram illustrates (1) the nature of the environment of the potassium atoms, (2) the extent to which the chains of tetrahedron rings are tilted from the ideal positions represented in figure 5. One chain lies between each pair of reflection planes, and the diagram shows only portions of two tetrahedra from each ring of four.

than in danburite. In Figure 7a portion of the danburite structure is compared with the corresponding portion of the sanidine structure, reproduced from Figure 4. The axes [110] [1$\bar{1}$0] in danburite are of length 11.9 Å and the angle between them is 85°, so that they correspond to

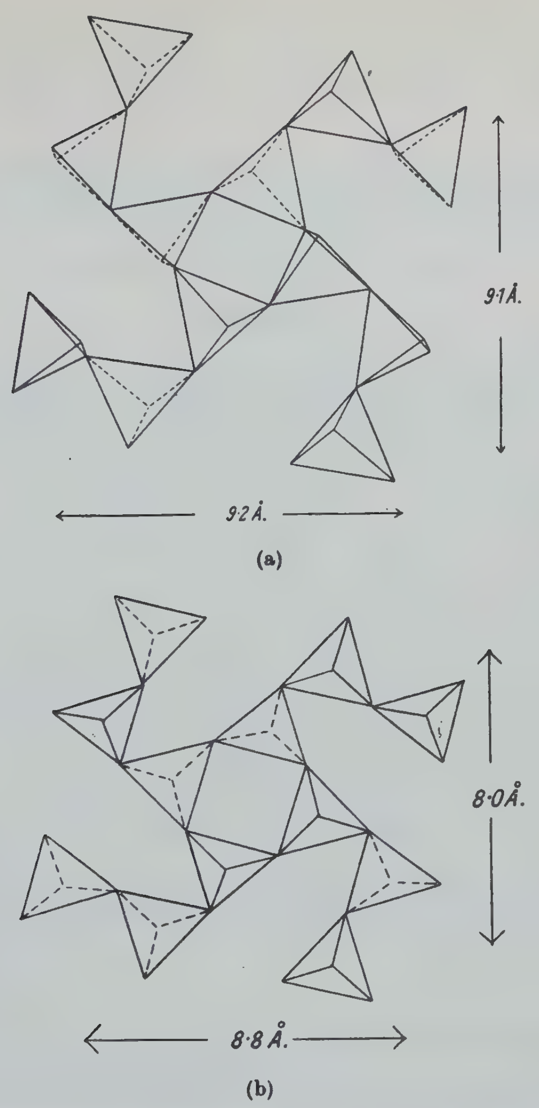


Fig. 7. The structures of (a) sanidine and (b) danburite. The bases of the tetrahedra are drawn in full line, dotted lines to the vertex of a tetrahedron indicate that the vertex points down, and full lines indicate that it points up. The fundamental units in the structures are the rings of four tetrahedra (shown in the centres of the diagramms) of composition $AlSi_3O_8$ in sanidine and $B_2Si_2O_8$ in danburite, which are linked to other four-rings (above and below the plane of the diagram) to form continuous chains of four-rings as in Figure 5. The central chain is linked to four adjacent chains differently in the two crystals, but in projection the structures are similar. Potassium atoms in sanidine and calcium atoms in danburite occupy corresponding positions in the lozenge-shaped areas between neighbouring tetrahedron chains.

the axes $a' = 13.2$ Å, $b' = 12.9$ Å, and angle $\gamma' = 90°$ of sanidine. The calcium atoms in danburite occupy positions between tetrahedron-chains which correspond with those occupied by potassium atoms in sanidine.

In view of the fact that this determination of the sanidine structure is to be regarded as preliminary to a full investigation of other felspars, it is preferable to defer a detailed discussion of the relation between physical properties and structure until the work has been completed.

V. Conclusion.

An attempt has been made to determine the structure of sanidine, using data obtained from rotation photographs. A monoclinic structure based on a framework of linked (SiO_4) and (AlO_4) tetrahedra is suggested and its principal features are described, but full discussion is deferred until the investigation of other felspars has been completed.

The felspar structure previously described by Schiebold is apparently based on a different framework of distorted tetrahedra: no attempt is made to prove that Schiebold's structure cannot explain the experimental data, nor does the author claim that the new structure is uniquely determined. The author's structure, however, does give good (though not perfect) agreement between observed and calculated intensities of reflection, and additional support is derived from the fact that accepted interatomic distances are retained throughout.

It is hoped to investigate fully other important felspars.

The author is indebted to Professor W. L. Bragg, F.R.S., who suggested this investigation, and to Dr. L. J. Spencer, F.R.S., and Mr. F. A. Bannister (of the British Museum) who supplied the crystal material used.

January 30th, 1933.

Received March 9th, 1933.

Über dünne Kugelpackungen.

Von

H. Heesch und F. Laves in Göttingen.

(Mit 15 Textfiguren.)

Es wird ein topologischer Gesichtspunkt für die Einteilung aller Kugelpackungen entwickelt und auf die Fälle kleinster und zweitkleinster Nachbarnzahl angewendet. Es gibt zwei Typen mit nur 3, vier mit 4 Nachbarn.

§ 1. Fragestellung und Übersicht.

Während die Frage der dichtesten Kugelpackungen Anlaß zu tiefliegenden Untersuchungen und zahlreichen Darstellungen geworden ist, scheint uns die Frage nach dünnen Kugelpackungen weniger eingehend behandelt zu sein.

Der herkömmliche Begriff der Kugelpackung[1]) ist ziemlich übereinstimmend derselbe: »Eine Kugelpackung ist eine Lagerung kongruenter Kugeln, bei der

1. die Dichte (= Quotient des von Kugeln eingenommenen Raumes durch Gesamtraum, entweder im Limes großer Räume oder pro Elementarzelle gerechnet) größer als Null bleibt in jeder Kugel vom Radius r, wenn im Limes $r \to \infty$,

2. mindestens ein Paar berührender Kugeln vorkommt,

3. jede Kugel mit jeder gleichberechtigt ist in dem Sinne, daß es für jedes willkürlich vorgegebene Kugelpaar eine euklidische Bewegung (evtl. mit Spiegelung) gibt, die die eine Kugel des Paares in die andere überführt und die ganze Packung dabei mit sich zur Deckung bringt, und

4. das Gerüst der Berührungshalbmesser durch die Mittelpunkte aller Kugeln geht (Zerfallverbot).«

1) Homogenes Baugitters bei Laves, Z. Krist. 78, 1930; Definition S. 211, Hinweis S. 250.

Es stellt sich die merkwürdige Tatsache[1]) heraus, daß unter Zugrundelegung dieses üblichen Begriffes Dreierpackungen möglich sind, d. h. Kugelpackungen mit der Koordinationszahl 3. Obgleich die Dreierpackungen ihrer Natur nach eine zusätzliche Forderung der Festigkeit nicht erfüllen, von der sogleich die Rede sein wird, sind sie gewiß als die einfachsten Packungen anzusprechen, was Übersichtlichkeit der Koordinationsverhältnisse angeht (§1). Unter ihnen befindet sich die mutmaßlich dünnste aller Kugelpackungen, deren Dichte 0,056, also nur ca. $\frac{1}{6}$ der Diamantendichte, beträgt.

Gelegentlich begegnet man auch einem engeren Begriff der Kugelpackung (Hilbert): es tritt nämlich unter Beibehalten der obigen Eigenschaften noch die folgende Festigkeitsforderung hinzu: Ist die Kugelpackung starr bis auf eine Kugel, der man freie Beweglichkeit erteilt, so soll diese Kugel sich doch nicht bewegen können. Bei diesem Begriff der Kugelpackung ist die Mindestzahl der Nachbarn vier, und überdies dürfen die Berührungspunkte einer Kugel mit ihren sämtlichen Nachbarn nicht alle auf derselben Halbkugel noch auf einem Großkreis liegen.

In der Packung sind alle Kugeln metrisch gleichberechtigt, also a fortiori topologisch gleichberechtigt. Um eine Übersicht über die möglichen Typen der Kugelpackungen zu gewinnen, legen wir für diese Note topologische Gesichtspunkte zugrunde. Wegen der soeben erwähnten Gleichwertigkeit aller Kugeln ist nämlich die Packung schon durch Angabe der Verhältnisse in einer bestimmten Umgebung einer einzelnen Kugel festgelegt[2]). Man hat also 1. alle möglichen Typen von Nachbarschaftsfiguren aufzustellen und 2. unter diesen diejenigen auszusondern, die die zusätzliche Forderung der »Fortsetzbarkeit« erfüllen, das heißt eben, die überdies mit den obigen Forderungen für die Möglichkeit einer Packung verträglich sind. Bevor wir das für die beiden niedrigsten Nachbarzahlen durchführen, wollen wir uns Klarheit darüber verschaffen, wie groß jene Umgebung, auf deren Diskussion dann alles ankommt, gewählt werden muß.

Wir werden je nach der größeren Zweckmäßigkeit und Einfachheit von der Packung selbst oder von ihrer »Mittelpunktsfigur« sprechen. Diese besteht aus den Mittelpunkten der Kugeln und den Verbindungsstrichen zwischen den Mittelpunkten berührender Kugeln.

Zur Nachbarschaft erster Stufe gehören in der Mittelpunktsfigur die von einem Punkt ausgehenden Bindungen einschließlich der zwischen

1) Laves, Z. Krist. 82, 10. 1932 (mit Fig. 7 daselbst).

2) In ähnlicher Weise ging P. Niggli bei seiner Ableitung der Kreispackungen in der Ebene vor. S. Z. Krist. 65, 391. 1927.

deren zweiten Endpunkten evtl. vorliegenden Bindungen. Das sind also die Nachbarn einer Kugel einschließlich der unter diesen stattfindenden Berührungen.

Wegen der Forderung der Gleichwertigkeit aller Kugeln sind wir nach Vorgabe dieser »Nachbarschaftsfigur« in der Wahl der Stücke bei Fortsetzung in die zweite und weitere Stufen stark beschränkt. Es wird im allgemeinen nur eine geringe endliche Anzahl von Orientierungen geben, mit denen die Nachbarschaftsfiguren in der zweiten Stufe, die ja unserer Ausgangsnachbarschaftsfigur kongruent sind, an diese anzuschließen sind. Deshalb dürfen wir uns bei einer ersten Orientierung über die Kugelpackungen auf die Betrachtung der Nachbarschaft der ersten Stufe, die wir von nun an ohne Zusatz »Nachbarschaft« nennen wollen, beschränken.

Die Diskussion ist für jede der Nachbarzahlen 3 bis 12 (12 ist die maximale Koordinationszahl, wie von Minkowski[1]) gezeigt wurde) durchzuführen. Man hat für je zwei Bindungen, die vom Mittelpunkt der Zentralkugel ausstrahlen, die Bedingung, daß sie sich nicht näher kommen als 60°. Bei diesem Minimalwert entsteht ein neuer topologischer Typ, da dann auch Berührung der zu ihnen gehörigen Nachbarschaftskugeln stattfindet. Durch diese Sperrbedingung ist von vornherein die Höchstzahl von Nachbarn beschränkt ($\leqq 14$, da die Kugeloberfläche kleiner ist als das 15fache der durch den Kegel vom Öffnungswinkel 60° ausgeschnittenen Kalotte). Das Spiel der Bedingtheiten unter den einzelnen Bindungen ist bei höherer Nachbarzahl interessant, tritt aber bei den hier allein behandelten Fällen von 3 und 4 Nachbarn nicht in die Erscheinung.

§ 2. Dreierpackungen.

Im Falle von drei Nachbarn strahlen von jedem Punkte drei Bindungen aus. Innerhalb der oben erwähnten Einschränkung sind die drei Bindungen frei beweglich; alle drei laufen unabhängig in Kugelgelenken. Die Freiheit des Kugelgelenkes wird aber durch zwei Parameter (etwa geographische Länge und Breite) beschrieben, so daß in dem Falle, wo ein Herannahen bis auf den Grenzwinkel 60° nirgends stattfindet, die Nachbarschaftsfigur 6 Freiheitsgrade hat (Fig. 1). Wir bauen die Freiheitsgrade der Reihe nach ab durch sukzessives Einfangen von Bindungen: im einfachsten Falle treten zwei Bindungen zusammen zu einem gleichseitigen Dreieck; unter den drei Nachbarkugeln berührt

1) H. Minkowski, Dichteste gitterförmige Lagerung kongruenter Körper. Abh. Götting. Ges., Sitz. v. 25. Juni 1904.

sich ein Paar (Fig. 2). Legt sich weiter die freie Bindung an eine der beiden Seiten des in Fig. 2 vorhandenen Dreiecks an, so entsteht Fig. 3 mit vier Freiheitsgraden. Schließlich haben wir beim letzten Schritt den starren Körper mit seinen drei Freiheitsgraden erreicht, das reguläre Tetraeder (Fig. 4). Es ist durchaus in der Einfachheit des Falles der Koordinationszahl drei bedingt, daß zu jeder Anzahl Freiheitsgrade nur genau eine Nachbarschaftsfigur gehört. Schon im nächst höheren Falle werden wir Komplikationen kennenlernen.

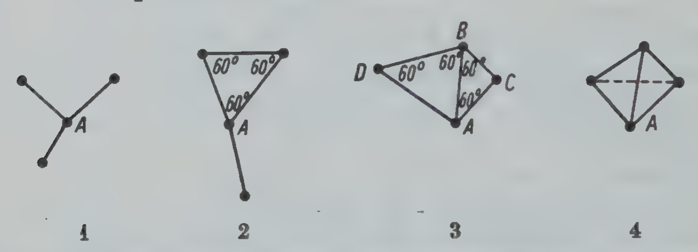


Fig. 1 bis 4. Nachbarschaftsfiguren für die Koordinationszahl 3. Die Figuren sind räumlich zu denken. *A* bedeutet den Ausgangspunkt.

Eingangs stellten wir das Programm der Diskussion auf, 1. alle Typen von Nachbarschaftsfiguren aufzuzählen und 2. unter diesen diejenigen aufzusuchen, die zu Kugelpackungen führen. Nach Erledigung von Punkt 1 für die Nachbarzahl 3 haben wir jetzt die vier Möglichkeiten auf ihre Fortsetzbarkeit hin zu prüfen: es gibt verschiedene Gründe, die die Fortsetzbarkeit verhindern: Bei Fig. 3 z. B. sind der Ausgangspunkt *A* und der gegenüberliegende Punkt *B* zwar gleichberechtigt, aber *C* und *D* sind ihnen topologisch nicht gleichzumachen. Wollte man nämlich z. B. in *C* wie in *A* zwei Dreiecke mit gemeinsamer Kante ausgehen lassen, so würde dadurch entweder *A* oder *B* eine vierte Bindung erhalten müssen! Ein Grund für Nichtfortsetzbarkeit kann in gewissen Fällen topologische Ungleichwertigkeit der Punkte in der Nachbarschaftsfigur sein. Einen zweiten Grund lernen wir bei Fig. 4 kennen, wo zwar alle Punkte gleichberechtigt sind, die ganze Packung aber bereits fertig ist und aus nur vier Kugeln besteht. Vorzeitige Sättigung können wir diese Ursache der Nichtfortsetzbarkeit nennen.

Bei den Fig. 1 und 2 hingegen sind Packungen möglich. Wir unterscheiden diese beiden Typen als 3_1 (s. Fig. 9) und 3_2 (s. Fig. 10). Daß wir hier nicht gleich die Beschreibung von Beispielen folgen lassen, liegt daran, daß die Verwirklichungen von Dreierpackungen in engster Beziehung zu solchen von Viererpackungen stehen, weshalb wir sie mit ihnen zusammen darstellen möchten.

§ 3. Viererpackungen.

Entsprechend der um 1 vergrößerten Nachbarzahl haben wir mehr Nachbarschaftsfiguren als im Falle der Dreierpackungen, nämlich 10. Aber nur vier von ihnen führen auf Kugelpackungen. Wir verfahren wieder nach dem Prinzip der sukzessiven Entziehung der Freiheitsgrade. Den Ausgangspunkt bildet der Typus, dem auch der Diamant angehört, mit 8 Freiheitsgraden (Fig. 5). Tritt unter den Nachbarn eine Bindung auf, so haben wir Fig. 6 vor uns. Die nächste Bindung, d. h. die Entziehung des zweiten Freiheitsgrades kann auf zwei topologisch verschiedene Weisen stattfinden: entweder binden sich die beiden bisher ungebundenen Richtungen auch gegenseitig (Fig. 7), oder eine dieser beiden freien Richtungen tritt an eine der gebundenen. Alsdann aber sind die fünf Punkte der Nachbarschaftsfigur nicht mehr gleichwertig. Fig. 7 hat 6 Freiheitsgrade. Unter den drei Nachbarschaftsfiguren mit 5 Freiheitsgraden gibt es eine (Fig. 8), die zu Kugelpackungen führt. Bei ihr ist jeder Kugelmittelpunkt Ecke eines Tetraeders und hat außerdem eine freie Bindung. Die eine der beiden anderen Nachbarschaftsfiguren mit 5 Freiheitsgraden hat ungleichwertige Punkte, die andere führt unter Aufrechterhaltung der Gleichwertigkeit der Kugeln zu Bändern oder Ringen, erfüllt also die erste Forderung nicht, die wir an unsere Kugelpackungen stellten. Unter den zwei Möglichkeiten mit vier Freiheitsgraden gibt es keine, die zu einer Packung führen würde, auch der starre Körper, die Nachbarschaftsfigur mit 3 Freiheitsgraden, ist nicht packungsfähig. Wir unterscheiden die vier Typen der Viererpackungen in der Reihe abnehmender Freiheitsgrade der Nachbarschaftsfiguren durch 4_1, 4_2, 4_3, 4_4, entsprechend Fig. 5, 6, 7, 8.

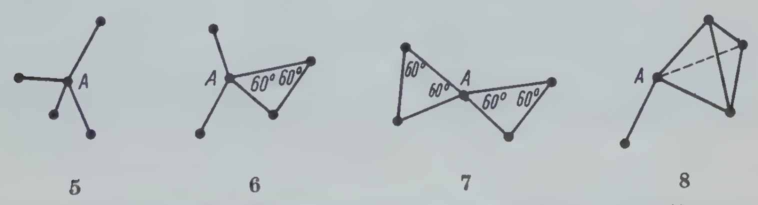


Fig. 5 bis 8. Nachbarschaftsfiguren für die Koordinationszahl 4. Die Figuren sind räumlich zu denken. *A* bedeutet den Ausgangspunkt.

§ 4. Beispiele.

Da wir uns für möglichst dünne Realisierungen interessieren, werden wir höchstsymmetrische Beispiele wählen; denn dieses Vorgehen wird nahegelegt durch die Steinersche Erfahrung[1]) beim isoperimetrischen

1) J. Steiner, Gesammelte Werke II, S. 75.

Problem. Wir werden also nach Möglichkeit für jeden Typ einen regulären und einen hexagonalen Vertreter suchen. Es gelang uns nicht, allgemein je eine bestimmte Packung als die dünnste aller Packungen bei einer festen Koordinationszahl nachzuweisen.

Es genügt, für die Typen 3_1, 4_1 und 4_2 Realisierungen zu konstruieren; denn nach einem allgemeinen (weiter unten erklärten) Prinzip werden daraus Packungen der Typen 3_2 bzw. 4_3 und 4_4 gewonnen.

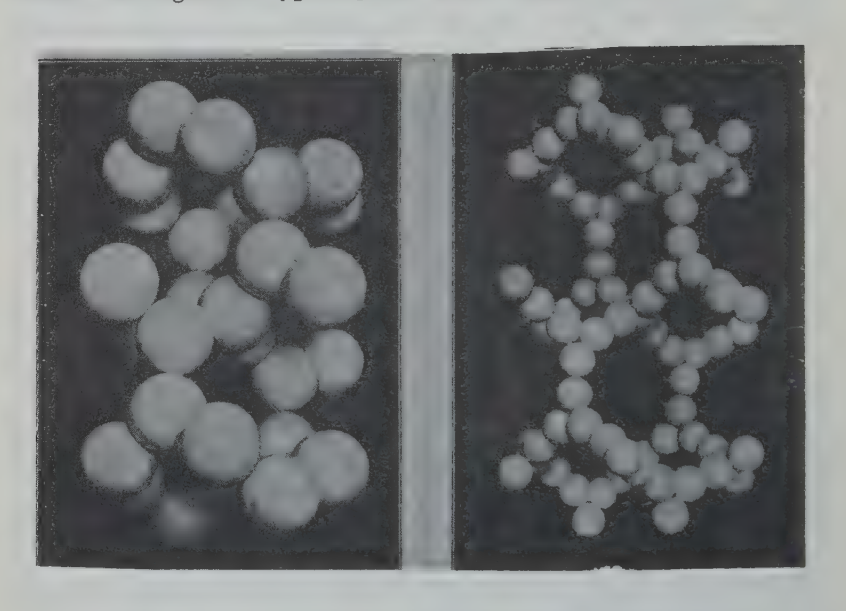


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 9. Modell einer kubischen Realisierung des Typs 3_1.

Fig. 10. Modell einer kubischen Realisierung des Tps 3_2. Dieses Modell geht durch das Ersetzungsprinzip (vgl. den Text und Figur 13) aus dem der Figur 9 hervor. Je drei paarweise einander berührende Kugeln in Figur 10 sind in Figur 9 durch ihre gemeinsame Umkugel ersetzt.

Typ 3_1 (Fig. 9)[1]. Eine kubische Realisierung von 3_1 hat Laves l. c. beschrieben: eine unter 45° gegen die Horizontale aufsteigende Gerade wird in Strecken der Länge $2r$ abgeteilt und in jedem Teilpunkt um 90° (von oben gesehen) unter Wahrung der Steigung geknickt, so daß eine

1) Die Abb. 9, 10, 11 und 12 verdanken wir Herrn Dipl.-Ing. G. Köhler, Erfurt, Rudolphstr. 57, von dem auch die Modelle hergestellt werden und bezogen werden können.

vierzählige Schraube mit quadratischem Grundriß entsteht. Von jedem Knickpunkt geht horizontal in Richtung der Grundrißdiagonalen je eine weitere Bindung aus, die in ihren anderen Enden von vier parallel orientierten Schrauben entgegengesetzten Windungssinnes aufgenommen werden usw. Die Dichte dieser Packung beträgt 0,185.

Ähnlich erhalten wir eine hexagonale oder eine rhomboedrische Verwirklichung dieses Typs, wenn wir eine unter dem Winkel φ gegen die Horizontale aufsteigende Gerade in Abständen von je $2r$ um 120° (von oben gesehen) unter Wahrung der Steigung knicken und in den entstehenden Ecken horizontale Strecken der Länge $2r$ in Richtung der Höhen des Grundrißdreiecks auslaufen lassen. Je nachdem ob die diese Bindungen aufnehmenden Schrauben gleichen oder andern Sinn haben, erhalten wir eine hexagonale Kugelpackung mit der Raumgruppe D_6^4, D_6^5 oder eine rhomboedrische mit D_{3d}^5; die Dichte beider stimmt überein und beträgt für den Fall des Minimums, der bei $\cos\varphi = 0{,}685$ vorliegt, 0,172.

Typ 4_1 (Fig. 11). Als kubische bzw. hexagonale Vertreter dieses Typs wählen wir den Diamanten bzw. den Wurtzit (bei welch' letzterem wir alle Punktlagen als äquivalent rechnen), beide mit der Dichte 0,338.

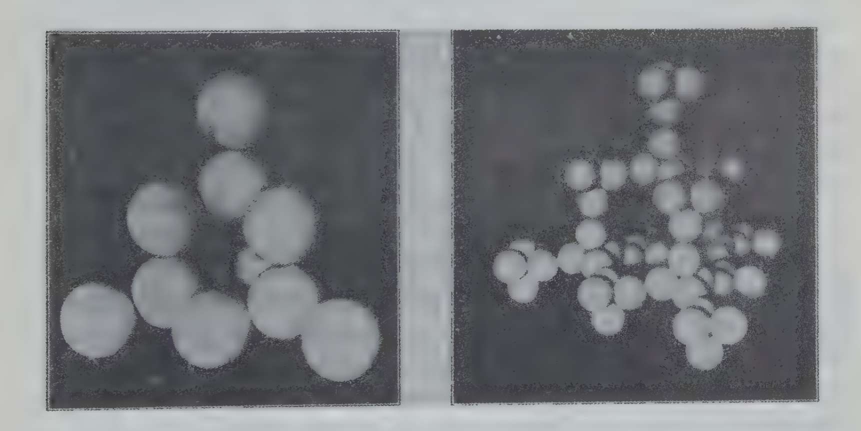


Fig. 11. Fig. 12.

Fig. 11. Modell einer kubischen Realisierung des Typs 4_1 (Diamantstruktur).

Fig. 12. Modell einer kubischen Realisierung des Typs 4_4. Dieses Modell entsteht aus dem der Figur 11 durch das Ersetzungsprinzip. Je vier tetraedrisch gelagerte, einander berührende Kugeln der Figur 12 sind in Figur 11 durch ihre gemeinsame Umkugel ersetzt.

Typen 3_2, 4_3, 4_4. Um jetzt kubische Realisierungen von 3_2, 4_3 und 4_4 zu bekommen, nutzen wir eine wichtige Eigenschaft der beschrie-

benen Packungen des Typs 3_1 und 4_1 (Diamant) aus: In deren Mittelpunktsfigur sind laut Forderung 3 der Einleitung alle Punkte gleichwertig. Außer Punkten sind aber Kanten die Elemente der Mittelpunktsfigur. Der Fall äußerster Homogenität ist also realisiert, wenn auch noch die Kanten gleichwertig sind, d. h. wenn für irgendein vorgegebenes Kantenpaar — dies kann auch dieselbe Kante in beiden Orientierungen sein — eine euklidische Deckbewegung der Packung (evtl. mit Spiegelung) vorhanden ist, die die eine Kante der Packung in die andere überführt. Überdies müssen die Kanten von einem Punkt regulär ausstrahlen, d. h. im Falle dreier Nachbarn einen regulären Dreiecksstern, im Falle von vier Nachbarn einen regulären Tetraederstern bilden. Dies ist für die beiden kubischen Packungen 3_1 und 4_1 der Fall. Deshalb kann in diesen Fällen von einem »Ersetzungsprinzip« Gebrauch gemacht werden, das wir zunächst in dem einfachsten Beispiel der Erzeugung einer Packung 3_2 aus 3_1 anwenden:

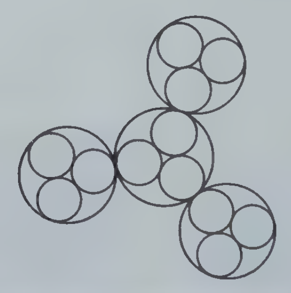


Fig. 13. Darstellung des »Ersetzungsprinzipes«. Vgl. den Text.

Die Kugeln (s. Fig. 13) — es genügt, die Großkreise zu zeichnen, in denen die drei Berührungspunkte liegen — können durch drei kleinere Kugeln ersetzt werden, die einander und überdies die große an ihren Berührungsstellen mit den Nachbarn von innen berühren. Dadurch ist eine kubische Realisierung von 3_2 entstanden (s. Fig. 10). Denn die Mittelpunkte der neuen Packung liegen auf den früheren Kanten, in gleichen Abständen von deren Enden, sind also gleichwertig. Da außerdem die Nachbarschaftsfigur der Fig. 2 vorliegt, muß es sich wirklich um eine Kugelpackung des Typs 3_2 handeln. Ihre Dichte entsteht aus der der erzeugenden 3_1-Packung durch Multiplikation mit dem dreifachen der dritten Potenz des Radienverhältnisses beider Kugeln, beträgt daher 0,056.

Eine andere Ausnutzung der Gleichwertigkeit der Kanten in dem kubischen Modell von 3_1 führt uns zu einer kubischen Packung vom Typus 4_3: Verbinden wir in der Packung 3_1 jeweils die nächsten Berüh-

rungspunkte miteinander, so haben wir eine Packung vom Typ 4_3 vor uns. Denn alle Punkte sind gleichwertig aus demselben Grunde wie vorher, und die Nachbarschaftsfigur ist die der Fig. 7. Die beiden Dreiecke einer Nachbarschaftsfigur haben eine gemeinsame Höhe, ihre Ebenen sind um 90° gegeneinander verdreht. Auch in dieser Packung sind wiederum die Kanten alle ineinander durch euklidische Bewegung überzuführen, auch mit zusätzlicher Vorgabe der Orientierung. Aber von einem Punkt strahlen die vier Kanten nicht mehr regulär aus, was eine Anwendung des Ersetzungsprinzips auf diese Packung verhindert. Die Dichte der 4_3-Packung beträgt 0,180.

Wir führen beim Diamanten das räumliche Analogon durch zu der ebenen Ersetzung, die 3_2 aus 3_1 erstehen ließ, um aus ihm eine kubische Realisierung von 4_4 zu erhalten: Eine Kugel der Diamantpackung ist durch vier kleinere zu ersetzen, die einander und überdies die größere Kugel von innen in ihren vier Berührungspunkten berühren (s. Fig. 12). Die Dichte dieser Packung ist dann gleich 0,123.

Aus der hexagonalen 3_1- oder 4_1-Realisierung läßt sich auf dieselbe Weise keine solche von 3_2 oder 4_4 gewinnen wie es für die kubischen der Fall war; denn es gibt zwei Klassen topologisch unterschiedener Kanten, obgleich die Kanten von einem jeden Punkt in Form eines regulären Dreiecks- oder Tetraedersternes ausstrahlen. Ebenso gibt es keine entsprechende hexagonale Realisierung für den Typ 4_3. Es gibt sogar überhaupt keine hexagonale Verwirklichung von 3_2 und 4_4. Wir wenden uns schließlich zum

Typ 4_2. Eine kubische Realisierung von Fig. 6, Typ 4_2, erhält man, indem man vom Kubooktaeder ausgeht, bei dem die Derieckskanten der Oktaederflächen gleich dem Würfelkantenrest sind. Die einzelnen Kubooktaeder hängen schräg über Kanten in würfelflächendiagonaler Richtung zusammen (s. Fig. 14). Dichte gleich 0,215. Eine hexagonale Ver-

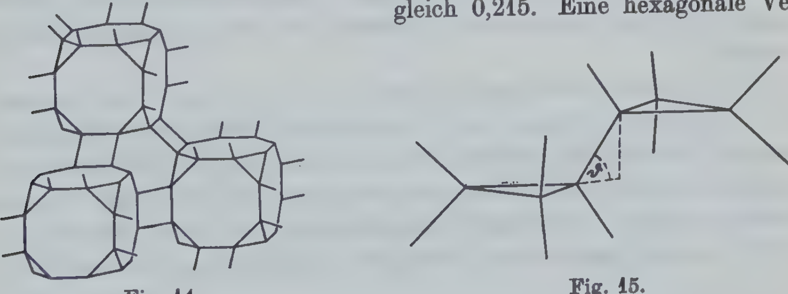


Fig. 14. Fig. 15.

Fig. 14. Kubische Verwirklichung des Typs 4_2.

Fig. 15. Hexagonale Verwirklichung des Typs 4_2. Perspektivische Darstellung der Mittelpunktsfiguren.

wirklichung von 4_2 ergibt sich auf folgende Weise: Von einem Dreieck gehen nach Art eines Dreifußes symmetrisch schräg nach unten drei Bindungen aus, aber auch nach oben drei unter demselben Winkel ϑ (Fig. 15). Parallel zur Ebene des ersten Dreiecks, in ihr aber zum 180° gedreht, nehmen neue Dreiecke die freien Bindungen auf und so fort. Die Dichte hat als Funktion des einen willkürlichen Winkels ϑ ein Minimum bei $\vartheta = 49° 42'$, $\cos \vartheta = 0{,}647$, und beträgt für diesen Wert 0,244.

Wir stellen die Dichten der beschriebenen Packungen zusammen:

Typ	Freiheitsgrade der Nachbarschaftsfigur	Dichte der kub. Verwirklichung	Dichte der hex. Verwirklichung
3_1	6	0,185	0,172
3_2	5	0,056	—
4_1 (Diamanttyp)	8	0,338	0,338
4_2	7	0,215	0,244
4_3	6	0,180	—
4_4	5	0,123	—

§ 5. Dünnste Kreispackung der Ebene.

Für die Ebene ist das Problem der Kugelpackungen nach der topologischen und metrischen Seite vollständig von Niggli gelöst worden[1]). Für diesen ebenen Fall ist auch der Nachweis einfach, daß eine bestimmte Kreispackung, nämlich $3\ N_{10}$ bei Niggli, l. c., S. 410 mit Fig. 8d daselbst, die dünnste aller Kreispackungen ist. Für die Kreispackungen wählen wir den üblichen Begriff, den man erhält, wenn man die eingangs für die Kugelpackungen formulierten Forderungen für eine Dimension weniger versteht.

Wir werden die dünnste Kreispackung unter denen der Nachbarzahl 3 zu suchen haben. Die Mittelpunktsfiguren dieser Packungen stellen in jedem Falle eine Einteilung der Ebene in Polygone dar, derart, daß in jeder Ecke nur drei Kanten zusammenstoßen bei Gleichwertigkeit sämtlicher Ecken. Derartiger Überdeckungen der Ebene gibt es nach Schubnikow[2]) aber nur vier topologisch verschiedene. Innerhalb eines

1) P. Niggli, Die topologische Strukturanalyse. I. Z. Krist. **65**, 406—415. 1927.

2) A. Schubnikow, Bul. Acad. Sc. Petrograd 1916, s. auch F. Laves, Z. Krist. 78, 209. 1931.

jeden dieser vier Typen ist jetzt die dünnste Kreispackung zu suchen; da aber der von den Kreisen festen Halbmessers bedeckte Teil der Ebene bei Betätigung des Gelenkmechanismus der Mittelpunktsfigur konstant bleibt, so ist die Dichte am geringsten, wenn die Polygone möglichst großen Inhalt haben bei festem Umfang. Und das ist der Fall für die regelmäßige Gestalt der Polygone, wie es ja Steiner[3]) gezeigt hat. Das heißt: Unter den topologisch verschiedenen vier Typen sind die regulären Verwirklichungen die dünnsten. Wir haben jetzt also nur noch aus vier einzelnen Packungen die dünnste auszuwählen. Und das ist diejenige, bei der die Bindungen die Winkel 60°, 150° und 150° miteinander bilden.

3) l. c., S. 447.

Göttingen, Mathematisches Institut der Universität,

Mineralogisches Institut der Universität.

Eingegangen den 30. März 1933.

Über die Plastizität des Quarzes.

Von

K. Zinserling und **A. Schubnikow** in Leningrad.

(Mit 6 Textfiguren.)

Einleitung.

Im Jahre 1932 (17) haben wir gezeigt, daß beim Aufdrücken einer Stahlkugel auf Quarz eine Veränderung in demselben eintritt: im Bereich der angelegten Kraft wird bei gewöhnlicher Temperatur ein Dauphinéer Zwilling erzeugt. Wir haben bereits die Form solcher Zwillinge auf den Flächen (0001) und ($\bar{1}\bar{1}20$) untersucht. In vorliegendem Artikel wird 1. ein historischer Überblick über die Frage der plastischen Deformation des Quarzes gegeben, 2. die Form der Zwillinge auf anderen Flächen behandelt und 3. die plastische Deformation beim Erhitzen des Quarzes bis etwa 573° (Umwandlungstemperatur des Nieder- in Hochquarz) beschrieben.

Historischer Überblick[1]).

Die Frage über die Möglichkeit der plastischen Deformation des Quarzes erhob sich vor etwa 50 Jahren und ist mit der Entdeckung der sog. undulösen Auslöschung des Quarzes und der Böhmschen Streifung verbunden (A. Böhm 1883) (1). Im Jahre 1888 spricht Z. W. Judd (2) über die Zwillingsstreifung des Quarzes, die durch die mechanische Verzwillingung nach den beiden Rhomboederflächen R (100) und R (122) erzeugt wird. F. Becke (1892) (3) erklärt die undulöse Auslöschung sowie die Streifung des Quarzes durch Zerdrücken desselben in einzelne Teile und deren Verwachsung in fast || Richtung; später sucht er zu beweisen, daß in dieser Erscheinung Translationsspuren vorliegen. I. I. Sederholm (4) spricht denselben Gedanken im Jahre 1895 noch bestimmter aus, indem er die undulöse Auslöschung als Resultat absoluter Sprödigkeit hält und die Plastizität des Quarzes als »scheinbar« bezeichnet. O. Mügge (5) sucht im nächsten Jahre die undulöse Auslöschung, die Streifung und die optischen Anomalien des Quarzes durch

1) Herrn Prof. P. Niggli sprechen wir für den Hinweis auf einige Arbeiten, die in unserem Literaturverzeichnis enthalten sind, unseren Dank aus.

Translationen und durch damit Hand in Hand gehende Verbiegungen zu erklären, wobei Quarz schon vor Eintritt der Translation optisch nicht mehr homogen erscheint. Verbiegungen ohne Zerstörung ließ schon W. Salomon (6) im Jahre 1897 zu. L. Milch (7) verbindet die oben erwähnte Erscheinung im Quarz mit einer Rekristallisation (1900) und zieht später, im Jahre 1907 (9), die Theorie der homogenen Deformation der Theorie der absoluten Sprödigkeit des Quarzes vor. Erst im Jahre 1902 wurden die ersten Laboratoriumsversuche von Rinne (8) unternommen; dabei erwies sich, daß Quarz die Druckfestigkeit von 15364 kg/cm² besitzt; doch wurde dabei keine Plastizität des Quarzes gefunden. Im Jahre 1906 untersucht A. Joffé (10) die Elastizitätsnachwirkungen des Quarzes und spricht die Meinung aus, daß jede Deformation des Quarzes elastisch sei. Im Jahre 1922 erklärt B. W. Schmidt (12) »die scheinbar plastische Deformation des Quarzes« durch Rekristallisation. Im Jahre 1923 behaupten H. Rose und O. Mügge (13) als Resultat von ihnen vorgenommener Experimente, daß Quarz »bei hohem Druck und hoher Temperatur spröde bleibt«. Im Jahre 1926 schreibt Holmquist (14) die »scheinbare« große Plastizität des Quarzes der Existenz vielfacher Gleitflächen des Quarzes zu. Im Jahre 1930 faßt Friedlaender (15) folgende »Pressungserscheinungen« zusammen:

1. undulöse und kataklastische Auslöschung,
2. zahnig-lappiges Ineinandergreifen, Mörtelkränze,
3. reihenweise geordnete, punktförmige Einschlüsse,
4. Spaltrisse,
5. Zweiachsigkeit,
6. Böhmsche Streifung,
7. scheinbare Zwillingslamellierung.

Wie wir sehen, ist unter den genannten Erscheinungen die Verzwillingung des Quarzes nach dem Dauphinéeschen Gesetz nicht erwähnt; dieselbe kann im Laboratorium sehr einfach hergestellt werden, wie wir dies in unserem ersten Artikel beschrieben haben, und sie ist ohne Zweifel in der Natur weit verbreitet. Warum die von uns entdeckte Erscheinung anderen Autoren bis jetzt nicht aufgefallen ist, erklärt sich sehr einfach: die Dauphinéer Zwillinge sind im petrographischen Schliff vom Einheitskristall optisch nicht zu unterscheiden; die meisten Autoren benutzen für ihre Untersuchungen nur das Polarisationsmikroskop, während man ein positives Resultat nur durch Vereinigung der Methode von F. Rinne und O. Mügge (Druckmethode und Ätzung mit Flußsäure) erhalten kann, wie es von uns auch ausgeführt wurde.

Form der mechanischen Zwillinge auf verschiedenen Kristallflächen des Quarzes.

Um Zwillinge auf dieser oder jener Fläche zu erzeugen, verfahren wir folgendermaßen: die zu untersuchende Fläche wird mit Flußsäure geätzt, um natürliche Zwillingsgrenzen sichtbar zu machen. Danach wird auf dieser Fläche ein »einkristalliner« Bereich gewählt, der bis auf beträchtliche Tiefe frei von Rissen und Einschlüssen ist, d. h. bis in größere Tiefe keine Störungen zeigt, als sich die plastische Deformation ausbreitet. Ferner wird der Druckpunkt bestimmt und der Druck nach einer der im vorhergehenden Artikel beschriebenen Methode ausgeübt. Der Versuch geschieht entweder bei Zimmertemperatur oder bei etwa 573°, d. h. nahe an die Umwandlungstemperatur von β- in α-Quarz. Das in der beschriebenen Weise erhaltene Präparat wird mit Flußsäure geätzt, bis zu einer bestimmten Tiefe geschliffen, von neuem mit Flußsäure geätzt und photographiert. Um die Raumfigur des Zwillings zu untersuchen, wurde das Präparat || verschiedener Kristallflächen mehrmals geschliffen und mehrmals geätzt, dabei die Tiefe desselben jedesmal ausgemessen. So wurden Zwillinge auf folgenden Flächen untersucht: (0001), $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$, $(1\bar{1}01)$; Fig. 1.

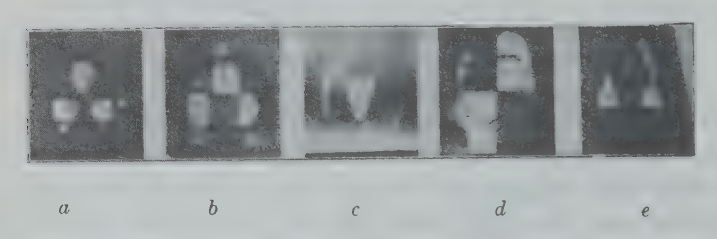


Fig. 1. Druckzwillinge auf den Flächen: (0001) — *a*; $(10\bar{1}0)$ — *b*; $(10\bar{1}1)$ — *c*; $(\bar{1}\bar{1}20)$ — *d*; $(1\bar{1}01)$ — *e*.

Vor allem wurde folgendes festgestellt: Der Prozeß der Verzwillingung erfolgt annähernd im Bereich eines Kegels, der einen Winkel von 90° hat und dessen Spitze mit dem Druckpunkt zusammenfällt. Die Tiefe der Ausbreitung dieses Prozesses ist für verschiedene Flächen und Temperaturen verschieden und erreicht eine Tiefe von 3—5 mm. Aus der Zusammenstellung der Photographien kann man die Symmetrie jeder Figur feststellen; die Resultate sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Einfache Form, auf deren Flächen mechanische Zwillinge erzeugt wurden	Symmetrie des Zwillings *L*-Symmetrieachse *P*-Symmetrieebene
$\{0001\}$	$L_3\,3P$
$\{10\bar{1}0\}$	P
$\{11\bar{2}0\}$	L_2
$\{\bar{1}\bar{1}20\}$	L_2
$\{10\bar{1}1\}$	P
$\{1\bar{1}01\}$	P

Fig. 2. Fig. 4.

Fig. 2. Ideale Raumfigur des Zwillings, wenn der Druck sich radial vom Kristallzentrum aus nach allen Seiten verbreiten würde.

Fig. 4. Theoretische Ableitung einer ebenen Zwillingsfigur von der idealen Raumfigur.

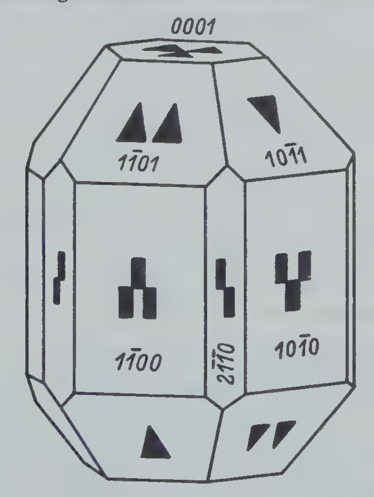


Fig. 3. Die Anordnung der Zwillingsfiguren auf den Kristallflächen des Quarzes.

Wenn man die Symmetrien der ebenen Figuren der Zwillinge vergleicht, läßt sich unschwer feststellen, daß die Symmetrie der Raumfigur des Zwillings (Fig. 2) der Formel $L_3\,3\,L_2\,3\,PC$ (Klasse des Skalenoeders) entspricht. Es ist bekannt, daß diese Symmetrie aus der Symmetrie des Quarzes $L_3 3\,L_2$ (Klasse des Trapezoeders) abgeleitet werden kann, indem man zu dieser ein Symmetriezentrum (C) hinzufügt. Daraus folgt, daß die Zwillingsbildung zu den Erscheinungen vom Tensorialtypus gerechnet werden kann. Aus diesem Grunde sind die Zwillingsfiguren ebenso wie die Ätzfiguren nicht dazu geeignet, die Symmetrie der Kristalle endgültig festzustellen. Die Anordnung der Zwillingsfiguren auf verschiedenen einfachen Kristallflächen ist in Fig. 3 dargestellt. Ebene Formen der Zwillinge auf verschiedenen Flächen können theoretisch von einer idealen Raumfigur des Zwillings auf folgende Weise gebildet werden: Wir durchschneiden die »Idealform« (Fig. 2) mit einer Ebene || der gewünschten Fläche und beschreiben aus dem Mittelpunkte derselben eine Kegelfläche so, daß ihre Achse $\perp$ zur Schnittfläche verläuft; dann schneidet die Kegelfläche denjenigen Teil der Zwillingsfigur, welcher in Wirklichkeit beobachtet wird. In Fig. 4 ist ein Beispiel für die theoretische Ableitung einer solchen Figur gegeben.

Plastizität des Quarzes bei nahezu 573°.

Theoretisch kann man erwarten, daß mit der Zunahme der Temperatur die Streckgrenze des Quarzes sich vermindert. Aus dem Grunde, daß es uns nicht gelang, mechanische Zwillinge bei Zimmertemperatur ohne Auftreten einer Druckfigur zu erhalten, kann man schließen, daß die Streckgrenze nahe an der Druckfestigkeitsgrenze liegt, deren Zahlenwert nach Rinne etwa 15000, nach Berndt 25000 (2) beträgt. Zur groben Abschätzung des Wärmeeinflusses auf die Streckgrenze wurden von uns spezielle Versuche in einem aufrecht stehenden elektrischen Ofen vorgenommen. Dieser ist seiner Konstruktion nach dem von F. Rinne (16) beschriebenen ähnlich, mit dem er die Plastizitätsmessungen des Steinsalzes ausführte.

Die von uns verwendete Apparatur (Fig. 5) besteht aus einem elektrischen Ofen und einer damit verbundenen Preßvorrichtung. Der innere Teil des Ofens (A) besteht aus einem prismatischen Steatitstück mit einem zylindrischen, nach der Achse des Prismas gerichteten Hohlraum. Von außen besitzt das Prisma eine Nichromumwicklung, die in einem spiralartigen Einschnitte des Steines eingebettet ist. Um die Wärmeausstrahlung zu vermindern, wird der Ofen mit einer dicken Asbestschicht umwickelt. Das zu untersuchende Präparat wird im Ofen auf

einer Steatitunterlage montiert. Die Stahlkugel, mit welcher der Druck ausgeübt wird, wird in eine Vertiefung an einem Ende des Steatitzapfens (B) eingeklebt; sein anderes Ende stützt sich auf einem hölzernen Hebel C, der lose mit der Stütze D verbunden ist. Zur Belastung dienen Gewichte E, die am rechten Ende des Hebels auf einen Haken aufgehängt werden. Die Temperatur wird mit Hilfe eines auf der Zeichnung nicht dargestellten Thermoelementes und eines Millivoltmeters gemessen. Da uns das Verhalten des Quarzes bei der Temperatur von nahezu 573° interessierte, so bestimmten wir durch speziell aufgestellte Versuche die Lage des Zeigers des Millivoltmeters bei der Umwandlungstemperatur des Quarzes. Wir benutzten dabei die Eigenschaft des verzwillingten Quarzes beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur, die Grenze

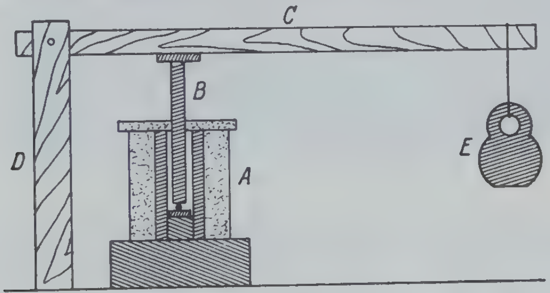
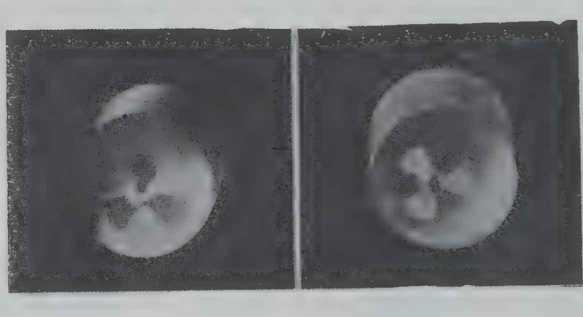


Fig. 5. Apparatur für Erzeugung der Druckzwillinge: elektrischer Ofen — A, Steatitzapfen — B, hölzerner Hebel — C, Stütze — D, Gewicht — E.

des natürlichen Zwillings zu verschieben, oder unvermeidlich zu platzen, wenn der Versuch mit einer bestimmten Geschwindigkeit verläuft. Diese vorläufigen Versuche gaben uns die Möglichkeit, Beobachtungen bei Temperaturen zu führen, die 1—2° unter der Umwandlungstemperatur lagen. Bei dieser Temperatur wurden von uns eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die obere Grenze der Plastizität des Quarzes zu bestimmen. Als Material für die Untersuchungen dienten uns hauptsächlich Präparate, die nach der Fläche (0001) geschnitten waren. Die Belastung nahm mit jedem Versuche ab, somit verminderte sich auch die Spannung, die nach der Formel $p = \frac{Ag}{a\pi r^2}$ bestimmt wurde, wo p die Spannung, g das Gewicht der Belastung, A die Länge des großen Hebelarmes, a die Länge des kleinen Hebelarmes, r der Radius des Abdruckes auf dem Quarze durch die Stahlkugel bedeuten. Der Mindestwert, bei der die plastische Deformation stattfand, betrug 1000 kg/cm², woraus folgt, daß die Streckgrenze des Quarzes bei Temperaturen nahe der Umwandlungstemperatur jedenfalls weniger als 1000 kg/cm² beträgt.

Wenn man diesen Zahlenwert mit dem der Streckgrenze bei Zimmertemperatur vergleicht, so sieht man, daß das Erhitzen des Quarzes die Plastizität um 15mal vergrößert. Aus der vergleichenden Untersuchung der Form der bei Zimmertemperaturen gebildeten Zwillinge und solcher, die beim Erhitzen erzeugt werden, folgt, daß das Erwärmen keinen Einfluß auf die Form der Zwillinge hat. Die Ausbreitungstiefe und der Flächeninhalt des Querschnittes der bei gleicher Belastung erzeugten Zwillinge sind im Falle von Beanspruchung bei Erhitzung bedeutend



a *b*

Fig. 6. Beim Erhitzen erzeugter Druckzwilling auf der Fläche (0001): *a* — Druckzwilling mit der Druckfigur, *b* — Druckzwilling nach dem Abschleifen der Druckfigur.

größer: diese Zwillingsfigur erstreckt sich auf der Oberfläche weit über die Grenzen der Druckfigur (Fig. 6) und dringt viel tiefer als die Risse derselben in den Kristall ein. Die Verzwillingung findet direkt auf der Oberfläche des Präparates statt, ist aber zuerst unregelmäßig und wird nur in gewisser Tiefe typisch und äquivalent dem bei Zimmertemperatur erzeugten Zwillinge. Bei geringer Belastung und hoher Temperatur kann man mechanische Zwillinge ohne Druckfigur, d. h. ohne jegliche Risse im Quarze erhalten. Die Versuche ohne Erwärmung des Quarzes liefern Zwillinge, deren Raumfigur der Größe nach der entsprechenden Druckfigur fast gleich ist.

Zum Schluß schlagen wir vor, folgende Plastizitätsarten zu unterscheiden:

1. Steinsalzplastizität (durch Translation erzeugt),
2. Calcitplastizität (durch Gleitung erzeugt),
3. Quarzplastizität (ohne sichtbare Verschiebung der Kristallteilchen).

Zusammenfassung.

1. Eine kurze historische Übersicht über die Frage der plastischen Deformation des Quarzes wird gegeben.

2. Form und Symmetrie mechanischer Zwillinge werden auf verschiedenen Kristallflächen des Quarzes untersucht.

3. Die Zwillingsfigur auf einer beliebigen Fläche wird theoretisch vom Raummodell des Zwillings abgeleitet.

4. Die Streckgrenze des Quarzes bei etwa 573° wird annähernd bestimmt: ihr Zahlenwert ist 15mal so klein als bei Zimmertemperatur.

5. Unterscheidung von drei Plastizitätsarten.

Literatur.

1. Böhm, A., Über die Gesteine des Wechsels. Tschermak Mitt. 5, 204. 1883.
2. Judd, I. W., The development of a lamellar structure in quarz cryst. Min. Mag. **36**, 1. 1888.
3. Becke, F., Petrogr. Studien an Tonalit der Riesenferner. Tschermak Mitt. **13**, 447. 1892.
4. Sederholm, J., Über einen metamorphosierten praecambrischen Quarzporphyr. Bl. Comm. Geol. Finlande **2**, 7. 1895.
5. Mügge, O., Der Quarzporphyr der Bruchhäuser-Steine in Westfalen. N. Jb. Min. **10**, 766. 1896.
6. Salomon, W., Gequetschte Gesteine der Mortirole-Tales. N. Jb. Min. **11**, 335. 1897.
7. Milch, L., Über dynamometamorphe Erscheinungen an einem nordischen Granitgneis. N. Jb. Min. **2**, 48. 1900.
8. Rinne, F., Bemerkungen über die Druckfestigkeit einiger Quarz- und Feldspatwürfel sowie über die Druckfestigkeit von Glimmerstreifen. Ctbl. Min. **1902**, 262.
9. Milch, L., Homogene Deformation von Quarz und Piesokristallisation. Ctbl. Min. **1904**, 181.
10. Joffé, A., Elastische Nachwirkung im kristallinischen Quarz. Ann. Physik. **20**, 919. 1906.
11. Rosenbusch, H., Mikroskopische Physiographie der petrogr. wicht. Min. X. Aufl., S. 177. 1921/24.
12. Schmidt, B. N., Grauwackenzone und Tauernfenster. Jb. d. geolog. Staatsanst. Wien **71**, 101. 1921.
13. Rose, H., u. O. Mügge. N. Jb. Min. **48**, 150. 1923.
14. Holmquist, S. P., Zur Morphologie der Gesteinquarze. Die Deformationsstrukturen. Geol. Fören. Förhandl. **48**, 410. 1926.
15. Friedlaender, C., Erzvorkommnisse des Bünder Oberlandes und ihre Begleitsteine. Diss. Zürich 1930.
16. Rinne, F., u. W. Hoffmann, Untersuchungen über die Plastizität von Steinsalz und Sylvin unter Anwendung der Kegel- u. Schneidedruckmethode. Z. Krist. **83**, 56. 1932.
17. Schubnikow, A., u. K. Zinserling, Über die Schlag- und Druckfiguren und über die mechanischen Quarzzwillinge. Z. Krist. **83**, 243. 1932.

Leningrad, Mineralogisches Institut der Akademie der Wissenschaften und Institut für angewandte Mineralogie, März 1933.

Eingegangen den 1. April 1933.

Preliminary Data for some Sugar Derivatives.

By

E. G. Cox and T. H. Goodwin in Birmingham.

Introduction.

In extension of our previous work on simple carbohydrates and glycosides (J. chem. Soc. London **1931**, 2313; **1932**, 138, 1844, 2535) we have now determined the cell dimensions of the following pyranose sugar derivatives: α- and β-methylglucosides, α- and β-methylarabinosides, β-glucosan, chitosamine hydrochloride and "γ"-monoacetylmethylrhamnoside. We have not so far been able to draw any definite conclusions as to the exact molecular arrangements in these substances, but it is hoped, by means of accurate intensity measurements to carry the analysis of certain of them considerably further in the near future. On this account, although visual estimations of intensities have been made for all the above compounds, we give below only those for β-methylglucoside and "γ"-monoacetylmethylrhamnoside, the full investigation of which will naturally be deferred until the simpler crystals have been dealt with. Similarly we do not record the optical data determined for some of these compounds, since at this stage they cannot usefully be applied to the elucidation of molecular arrangements.

The cell dimensions given below have been determined by means of rotation photographs and measurements of spacings carried out with Copper $K\alpha$ radiation. We consider the maximum probable error in the numerical values to be about $\frac{1}{3}$%.

In doubtful cases the symmetry has been investigated by Laue photographs. Space groups have been deduced from the abnormal spacings found by the examination of oscillation photographs in the usual way.

α-Methyl-*d*-glucoside.

CH_2OH

C — O

H H

H

C C

OH H

HO OCH_3

C — C

H OH

Crystals in the form of prisms similar to those described by Tietze (Groth "Chemische Krystallographie" III, 446) were readily obtained from a 95% alcoholic solution of a sample which had previously been analysed.

Crystal System: Orthorhombic.

Dimensions of unit cell:

$$a = 11.21\ \text{Å} \qquad b = 14.57\ \text{Å} \qquad c = 5.29\ \text{Å}$$

$$a:b:c = 0.769 : 1 : 0.356 \quad \text{(X-rays)}$$

$$= 0.7672 : 1 : 0.3596 \quad \text{(Groth).}$$

An early investigation of this substance by Becker and Jancke (Z. physik. Chem. **99**, 264. 1921) using powder photographs, gave the values $a = 10.80$; $b = 14.60$; $c = 5.61$ Å.

Number of molecules in unit cell: $(Z) = 4$.

Density calculated from X-ray results $(d_x) = 1.48$ g/cm³.

Density observed by flotation $(d_s) = 1.48$ g/cm³.

Abnormal Spacings: From oscillations about the a and c axes the only abnormal spacings were found to be $(h00)$, $(0k0)$ and $(00l)$ absent for h, k or l odd.

Space Group: $P2_1, 2_1, 2_1$, (Q^4) Orthorhombic Bisphenoidal.

Molecular Symmetry: C_1.

Piezo-electricity: See β-methylglucoside.

β-Methyl-*d*-glucoside. $C_7H_{14}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$.

CH_2OH

C — O

H OCH_3

H

C C

OH H

HO H

C — C

H OH

The crystals of this hemihydrate were obtained from aqueous alcohol and had the form of tetragonal plates as described by Tietze (Groth III 446). The cleavage parallel to c (001) was confirmed, but when viewed through (001) in convergent light the crystals showed a normal positive uniaxial figure and not the division into four weak biaxial sections recorded by Groth. A Laue photograph with the beam parallel to c showed D_{4h} symmetry and the analysis of the planes reflecting in the c axis oscillations showed that the intensities of (hkl) and (khl) were invariably the same. In addition rotation photographs showed that the a and b axes were the same and that $d_{[110]} = \sqrt{2}a$ (approximately). These results confirmed the tetragonal symmetry of the crystals and indicated that the a-axes of the true unit cell had been chosen, Tietze's being referred to the end-centred cell. Recalculation of his axial ratio brings it into good agreement with that obtained from the X-ray data.

Crystal System: Tetragonal.

Dimensions of unit cell:

$$a = 7.32\ \text{A} \quad c = 33.6\ \text{Å} \quad d_{[110]} = 10\ \text{(approx)}.$$
$$a : c = 1 : 4.596\ \text{(X-rays)}$$
$$= 1 : \tfrac{1}{4} \times 4.552\ \text{(Groth — recalculated)}.$$
$$Z = 8; \quad d_x = 1.49\ \text{g/cm}^3; \quad d_s = 1.49\ \text{g/cm}^3.$$

Abnormal Spacings: From oscillations about the a and c axes the planes {100} were found to be halved and {001} to be quartered with no other abnormal spacings.

Space Group: $P4_12_12$ (D_4^4) Tetragonal Trapezohedral.

Molecular Symmetry: C_1.

Intensities. In Table I are given the visual intensities of the reflections occurring in the c-axis oscillations, and also those of the orders

Table I.

hkl I	*hkl* I	*hkl* I	*hkl* I	*hkl* I
200 vs	440 w	331 vw	332 vw	423 m
400 m	101 mw	431 vw	432 vw	333 m
600	201 vw	102 m	103 m	004 vs
110 s	401 vw	202 w	303 mw	008 m
210 s	111 ms	302 vw	403 vw	0012 w
410 mw	211 vw	402 vw	113 mw	0016 s
610 w	311 mw	212 w	213 ms	0020 w
220 ms	411 m	312 mw	313 m	0024 m
320 vw	221 ms	412 vw	413 vw	
330 w	321 m	222 vw	223 w	
430 vw	421 m	322 mw	323 vw	

of (001) which were obtained from a-axis oscillations. The abbreviations used are: vs very strong; s strong; ms moderately strong; m moderate; mw moderately weak; w weak; vw very weak. The geometrical correction factor (Cox and Shaw: Pr. Roy. Soc. 127, 73. 1930) has not been applied to these intensities. Those planes included in the table for which no intensities are given were looked for specially but not observed.

Piezo-electricity: The α- and β-methylglucosides have been tested for piezo-electricity by Hettich and Steinmetz (Z. Physik 76, 699. 1932) who found that whereas the α-glucoside gave a strong effect, none was observable for the β form. They drew attention to the parallelism between these results and the optical rotations of the substances in solution, and in a private communication Prof. Hettich informs us that he has found similar results for other glycosides.

In the case of β-methylglucoside weak effects might be expected since it is the most symmetrical of the simple sugar derivatives, having a plane of symmetry except for the slight difference between —OCH_3 and —CH_2OH. This may account for the fact that the substance crystallises in the tetragonal system, but we have not observed any pseudo-planes of symmetry in the crystal structure. It seems probable that whereas the tendency of the —OCH_3 side chain is to bend round to bring the —CH_3 near the oxygen of the ring, the —CH_2OH with its more strongly polar terminal group, is extended away from the ring.

α-Methyl-*l*-arabinoside.

```
            H
            |
            C———O
  HO      / |     \      OCH3
   |    /   H       \     |
   C                  C
   | \   OH    H    / |
   H   \  |    |  /   H
          C————C
          |    |
          H    OH
```

This substance is easily recrystallised from ethylacetate and the specimens used were obtained in this way from a pure sample specially prepared for us by Mr. H. C. Carrington of this department. Some twenty crystals were examined and found to be quite suitable for the X-ray work but were too poor for very accurate goniometric investigation so that the crystallographic axial ratios are less reliable than the X-ray data.

The crystals were elongated in the c direction and showed the prism form m {110}, usually, on account of a tendency to form radial growths, terminated at one end only by r{101} though one or two were fully developed. In one case at least c{001} was observed and also an {hkl} form.

The crystallographic data are:

$$m : m' = (110) : (1\bar{1}0) = 57°56'$$
$$c : r = (001) : (101) = 26°33'$$
$$a : b : c = 0.554 : 1 : 0.277.$$

X-ray data:

Crystal System: Orthorhombic.

Dimensions of unit cell:

$a = 9.32$ Å $\quad b = 16.92$ Å $\quad c = 4.68$ Å

$d_{[110]} = 19.30$ (observed)

$= 19.32$ (calculated)

$a : b : c = 0.551 : 1 : 0.276$ (X-rays)

$= 0.554 : 1 : 0.277$ (goniometer)

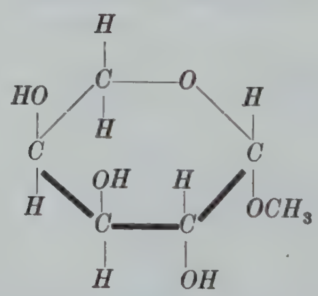
$Z = 4$; $\quad d_x = 1.47$ g/cm³; $\quad d_s = 1.47$ g/cm³.

Abnormal Spacings: From oscillations about the b and c axes the only abnormal spacings were found to be ($h00$), ($0k0$), and ($00l$) absent for h, k or l odd.

Space Group: $P2_12_12_1$ (Q^4) Orthorhombic Bisphenoidal.

Molecular Symmetry: C_1.

β-Methyl-*l*-arabinoside.



This substance also was prepared for us by Mr. Carrington. On recrystallising from alcohol two apparently dimorphous forms were observed. One modification occurred as plates elongated in the c direction and tabular on a{100} with the complete prism forms p{201}, and n{210}. They gave straight extinction and from the microscopic and goniometric observations appeared to have orthorhombic symmetry, which was con-

firmed by taking Laue photographs with the beam parallel to various crystallographic axes. The following are the goniometric data:

$$a : n = (100) : (210) = 46°53'$$
$$a : p = (100) : (201) = 54°45'$$
$$a : b : c = 2.136 : 1 : 0.755.$$

The X-ray data are:

Crystal System: Orthorhombic.

Dimensions of unit cell:

$$a = 16.56 \text{ Å} \qquad b = 7.74 \text{ Å} \qquad c = 5.89 \text{ Å}$$
$$a : b : c = 2.138 : 1 : 0.761 \text{ (X-rays)}$$
$$= 2.136 : 1 : 0.755 \text{ (goniometer)}$$
$$Z = 4; \quad d_x = 1.43 \text{ g/cm}^3; \quad d_s = 1.44 \text{ g/cm}^3.$$

Abnormal Spacings: From the analysis of the planes reflecting in the a and c axis oscillations the only abnormal spacings were found to be $(h00)$, $(0k0)$ and $(00l)$ absent for h, k or l odd.

Space Group: $P\,2_1 2_1 2_1$ (Q^4) Orthorhombic Bisphenoidal.

Molecular Symmetry: C_1.

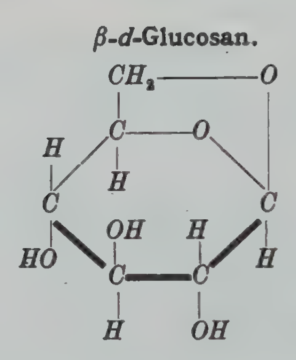
The crystals of the second modification were monoclinic needles elongated in the c direction and having the forms $a\{100\}$ and $m\{110\}$ equally developed. $c\{001\}$ was frequently present but did not give a good signal and the β angle was measured approximately by means of (a) the Leeson goniometer, (b) an eyepiece net, (c) rotation of the microscope stage, and was found to be about $115\frac{1}{2}°$. The other end faces were also too small for goniometric work. The angle $a : m = (100) : (110)$ was found to be $46°09'$, whence $a : b = 1.154 : 1$.

By flotation the density of these crystals was found to be 1.47 g/cm³ and we therefore carried out dilatometric investigations to determine, if possible, the transition temperature of the two forms. This we failed to observe, so that the substance is not enantiotropic. It must therefore be either monotropic, the rate of change of one form to the other being very slow, or else we are dealing with modifications comparable with the α and β forms of mannitol (Groth III 425), which apparently are not inter-convertible and are deposited side by side from solution. At present the former view seems the more probable, for, in a recent check, certain crystals which were definitely orthorhombic when the X-ray measurements recorded above were made (twelve months ago) were found to have a higher density than the original value ($d_s = 1.44$ g/cm³). Actually they floated in a liquid of density 1.46 g/cm³ and sank in one of density 1.45 g/cm³. (The monoclinic crystals sank in both.) In addition

the *a* spacing of these (orthorhombic) crystals was found to have fallen to 16.47 ± 0.01 Å from 16.56.

These phenomena are being investigated further by dilatometric and other methods and we therefore postpone detailed discussion; in addition, we are now extending the X-ray work to the monoclinic form, in which the molecular arrangement will probably be more easily determined than in the orthorhombic modification.

β-*d*-Glucosan.



This substance was readily recrystallised from methyl alcohol containing a little ethyl acetate, when prisms on *k*{021} elongated in the *a* direction were obtained. These were almost invariably terminated at one end only, owing to the very pronounced formation of radiated growths, the end faces sometimes meeting in the *b* axis, ({*h*0*l*} forms) and sometimes in the *c* axis ({0*kl*} forms). They answered the description given by Wyrouboff (Groth III 441). In addition very good cleavage parallel to *a*{100} was observed.

Crystal System: Orthorhombic.

Dimensions of unit cell:

$a = 6.65$ Å $\quad b = 13.14$ Å $\quad c = 7.46$ Å

$a:b:c = 0.506:1:0.568$ (X-rays)

$= 2\times 0.5082:1:0.5674$ (Groth).

$Z = 4$; $d_x = 1.64$ g/cm³; $d_s = 1.64$ g/cm³.

Abnormal Spacings: From oscillations about the *b* and *c* axes the only abnormal spacings were found to be ($h00$), ($0k0$) and ($00l$) absent for *h*, *k* or *l* odd.

Space Group: $P2_12_12_1$ (Q^4) Orthorhombic Bisphenoidal.

Molecular Symmetry: C_1.

"γ"-Monoacetylmethyl-*l*-rhamnoside.

The crystals used in the investigation of this substance were obtained from an ether-light-petroleum solution of the pure, analysed sample prepared by Haworth, Hirst and Samuels (J. chem. Soc. London **1931**, 2861), who confirmed the above formula established by Bott, Haworth and Hirst (J. chem. Soc. London **1930**, 1395).

The habit of the crystals was variable. Usually short prismatic combinations of $b\{010\}$, $m\{110\}$ and $l\{120\}$ terminated by $p\{011\}$ were observed, but sometimes the forms $s\{021\}$, $o\{11\bar{1}\}$, and $q\{101\}$ were recorded. By the suppression of certain faces, almost perfect C_s symmetry was shown in several cases.

Goniometric Data:

$$b:m = (010):(110) = 66^\circ 12'$$
$$b:l = (010):(120) = 48^\circ 55'$$
$$b:p = (010):(011) = 68^\circ 18'$$
$$a:b:c = 0.438:1:0.398.$$

X-ray Data:

Crystal System: Orthorhombic.

Dimensions of unit cell:

$a = 7.98$ Å $b = 18.25$ Å $c = 7.08$ Å

$a:b:c = 0.437:1:0.388$ (X-rays)

$= 0.438:1:0.398$ (goniometer)

$Z = 4$; $d_x = 1.42$ g/cm³; $d_s = 1.41$ g/cm³.

Abnormal Spacings: From a and c axis oscillations the only abnormal spacings were found to be $(h00)$, $(0k0)$ und $(00l)$ absent for h, k or l odd.

Space Group: $P2_12_12_1$ (Q^4) Orthorhombic Bisphenoidal.

Molecular Symmetry: C_1.

Intensities. The intensities of most of the planes reflecting in the c axis oscillations are given in Table II, while those from the a axis oscillations are recorded in Table III. The classification of intensities is the same as for Table I; again no correction factors have been applied.

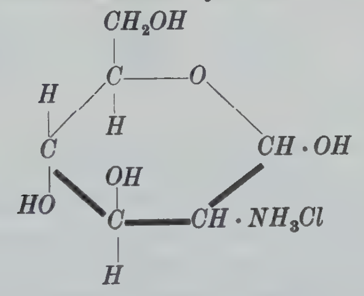
Table II. (c-axis.)

hkl I	*hkl* I	*hkl* I	*hkl* I	*hkl* I
200 mw	460 mw	1,14,0 vw	261 m	332 w
400	560 vw	3,14,0 vw	361 w	432 w
600	660 vw	0,16,0	461 w	532 w
110 vs	170 vw	1,16,0 vw	071 w	042 m
210 vs	270 mw	2,16,0 w	171 mw	142 w
410 ms	370 m	2,17,0 w	271 m	242 m
510 mw	470 w		371 m	342 w
020 m	570 vw	101 m	471 w	442 w
120 s	670 vw	011 vs	081 vw	052 mw
220 m	770 w	111 vs	181 mw	152 vw
320 vw	080 vw	211 vs	281 mw	252 mw
420 w	180 vw	311 m	381 w	352 w
520 w	280 m	021 vs	091 vw	452 w
130 s	380 w	121 vs	191 vw	062 mw
230 s	480 mw	221 w	291 mw	162 ms
330 mw	580 w	321 mw	391 w	262 mw
430 vw	780 vw	421 mw	0,10,1 vw	462 vw
630 vw	190 vw	521 mw	1,10,1 w	072 vw
730 vw	290 vw	031 vw	2,10,1 w	172 m
040 s	390 w	131 ms	0,11,1 w	372 w
140 vs	590 w	231 m	1,11,1 vw	472 vw
240 mw	0,10,0 ms	331 mw		082 w
340 mw	1,10,0 vw	431 w	102 mw	182 w
440 vw	2,10,0 vw	531 mw	012 mw	282 w
540 vw	4,10,0 w	041 s	112 s	382 w
640 vw	1,11,0 vw	141 vs	212 mw	092 mw
150 m	3,11,0 vw	241 ms	312 w	192 w
250 mw	4,11,0 mw	341 mw	022 ms	292 w
350 mw	5,11,0 mw	441 w	122 w	392 w
450 ms	0,12,0 w	051 s	222 s	0,10,2 vw
550 vw	2,12,0 vw	151 mw	322 m	1,10,2 w
650 vw	3,12,0 vw	251 mw	422 mw	2,10,2 vw
060 s	4,12,0 vw	351 mw	522 w	1,11,2 vw
160 vw	4,13,0 vw	451 w	032 mw	
260 s	5,13,0 w	061 w	132 m	
360 mw	0,14,0	161 mw	232 vw	

Table III. (a-axis.)

hkl	I	*hkl*	I	*hkl*	I	*hkl*	I	*hkl*	I
020	m	061	w	032	mw	033	ms	084	w
040	s	071	w	042	m	043	w	0,11,4	vw
060	s	081	vw	052	mw	063	mw	0,14,4	w
080	vw	091	vw	062	mw	073	m	025	vw
0,10,0	ms	0,10,1	vw	072	vw	083	vw	035	vw
0,12,0	w	0,11,1	w	082	w	0,15,3	vw	045	vw
0,14,0		0,12,1	vw	092	mw	004	mw	095	vw
0,16,0		0,13,1	vw	0,10,2	vw	014	m	0,10,5	vw
011	vs	0,15,1	vw	0,12,2	vw	024	w	0,11,5	vw
021	vs	0,16,1	vw	0,13,2	vw	034	w	0,12,5	vw
031	vw	002	vw	0,16,2	vw	044	ms		
041	s	012	mw	013	mw	054	vw		
051	s	022	ms	023	mw	074	w		

d-Chitosamine Hydrochloride.



It has not so far been definitely established whether chitosamine is related to mannose or to glucose (see e. g. Levene, Biochem. Z. **124**, 37. 1921; Karrer, Schnider and Smirnov, Helv. Chim. Acta **7**, 1039. 1924; and Micheel and Micheel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 253. 1932), but it is referred to in the earlier crystallographic literature as glucosamine.

The hydrochloride and the hydrobromide, both of which are monoclinic, have been investigated goniometrically by Bücking and Fock respectively, the results being recorded by Groth (III, 426, 440), who points out that, although different orientations have been used, the two are isomorphous. We have accordingly recalculated the elements so as to give simple indices to all the observed forms. The X-ray measurements show that the unit cell corresponding to the new orientation is the simplest possible.

Bücking's results for the hydrochloride are as follows:

$$a : b : c = 0.8708 : 1 : 0.9243; \ \beta = 129°24\tfrac{1}{2}'.$$

Forms observed:

$$p\{110\},\ c\{001\},\ q\{011\} \text{ and } r\{10\bar{1}\}.$$

The transformation is:

$p(110)$	$c(001)$	$q(011)$	$r(10\bar{1})$
$o'(\bar{1}\bar{1}1)$	$c(001)$	$q'(0\bar{1}1)$	$a'(\bar{1}00)$

and the new elements are:

$$a:b:c = 0.8708:1:0.7685;\ \beta = 111°41'.$$

In the case of the hydrobromide the results given by Fock are:

$$a:b:c = 1.5889:1:0.7786;\ \beta = 94°30'.$$

Forms observed:

$$a\{100\},\ r\{10\bar{1}\},\ o\{111\},\ \omega\{11\bar{1}),\ s\{30\bar{1})\text{ and } n\{210\}.$$

Here the transformation is:

$a(100)$	$r(10\bar{1})$	$o(111)$	$\omega(11\bar{1})$	$s(30\bar{1})$	$n(210)$
$a'(\bar{1}00)$	$c'(00\bar{1})$	$o'(\bar{1}\bar{1}1)$	$q'(0\bar{1}\bar{1})$	$r(10\bar{1})$	$m'(\bar{1}\bar{1}0)$

and the new elements are

$$a:b:c = 0.8568:1:0.7786;\ \beta = 112°26'.$$

It will be seen that the values for the two salts are closely similar.

The crystals of the hydrochloride were obtained from aqueous solution and were free from bromine. They corresponded approximately with Bücking's description but it seems probable that his measurements were made on impure material, as we found the value of β goniometrically to be $112°39' \pm 15'$.

Crystal System: Monoclinic.

Dimensions of unit cell:

$a = 7.68$ Å $\quad b = 9.18$ Å $\quad c = 7.11$ Å

$\beta = 112°29' \pm 15'$ (X-rays)

$= 112°39' \pm 15'$ (goniometer—present writers)

$= 111°41'$ (Bücking—recalculated).

$a:b:c = 0.834:1:0.775$ (X-rays)

$= 0.8708:1:0.7685$ (Bücking—recalculated).

$Z = 2;\ d_x = 1.54$ g/cm³; $d_s = 1.55$ g/cm³.

Abnormal Spacings: Oscillation photographs about the b and c axes showed the lattice to be a simple one, the only abnormal spacings being $(0k0)$ absent for k odd.

Space Group: $P2_1$ (C_2^2) Monoclinic Sphenoidal.
Molecular Symmetry: C_1.

This substance has been found by Elings and Terpstra (Z. Krist. 67, 279. 1928) to show piezo-electricity.

We are indebted to Prof. W. N. Haworth, F. R. S., for his interest in this work, and to Dr. E. L. Hirst for advice on various points in connection with it. We have also to thank Messrs. Samuels and Carrington for preparing the rhamnoside and the arabinosides respectively.

Chemistry Department, University of Birmingham.

Received March 31st, 1933.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Die Entstehung, das Sichtbarwerden und das Wachstum von Kristallkeimen.

Von Dinca Samuracas.

Die Entstehung des ersten kristallbildenden Keimes ist schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. C. Brame, Tamman, Gaubert und andere Verfasser haben immer als Ursache der Kristallisation meteorologische Kräfte angenommen.

Als Folge einiger Forschungen indessen, die von verschiedenen Verfassern über den Einfluß der elektromagnetischen Faktoren auf die Kristallisation angestellt wurden, habe ich beobachtet, daß die Bedingungen für die Bildung, das Sichtbarwerden und das Wachstum eines Kristallkeimes außerhalb des elektromagnetischen Einflusses noch keineswegs geklärt sind. Ich nahm mir also vor, diese Phänomene an zwei Glasröhrchen, die unter die nämlichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Volumen gesetzt wurden und außerhalb aller magnetoelektrischen Einflüsse standen, zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke verwendete ich einen Thermostaten, der durch eine Dewarsche Flasche von 200 mm Durchmesser und 350 mm innerer Tiefe gebildet wurde, gefüllt mit reinem Toluol. Dieses Gefäß, gut wärmedicht, versehen mit einem Rührwerk, einem Temperaturregulator und elektrischer Heizung, gestattete, eine ständig gleichbleibende Temperatur zwischen 0° und 113° aufrechtzuerhalten. Im Gefäß gibt eine Kühlschlange aus rotem Kupfer mit einem Drosselventil für flüssige Kohlensäure die Möglichkeit, die Temperatur des Thermostaten nach Belieben zu senken. An zwei bis zum Boden des Behälters gehenden Schienen gleiten automatisch zwei Glasröhrchen von 50 mm Durchmesser und 150 mm Tiefe, in welche man die zu untersuchenden Substanzen einbringt. Die Temperaturen an verschiedenen Punkten des Behälters und die der Substanz werden mit Hilfe von zwei Paar thermoelektrischen Pyrometern von hoher Empfindlichkeit verfolgt. Der Gang einer Untersuchung ist folgender: 1. Man stellt im Thermostat die Temperatur θ' her, bei der man die Bildung der Keime untersuchen will. 2. Bei einer Temperatur θ wird die geschmolzene oder in Lösung befindliche Masse in einer 4 mm starken Schicht in die Glasröhrchen eingebracht. 3. Man läßt die Masse bis auf die Temperatur θ' erkalten. Man mißt die Zeit t, während welcher die Masse auf der Temperatur θ' erhalten wird. 4. Man läßt die Röhrchen in den Thermostat gleiten, wo alsbald die Temperatur durch die Kühleinrichtung plötzlich auf eine Temperatur θ'' ermäßigt wird ($\theta'' < \theta'$). Bei dieser Temperatur ist die Kristallisation der Masse zwar noch gering,

---

1) St. Meyer, Ber. Wiener Akad. 108, 513. 1899. L. Frischauer, C. r. 148, 1251. 1909. Carl Heller, Röntgengraphische Untersuchungen an wachsenden Kristallen, Hamburg 1931. Dinca Samuracas, C. r. 194, 1225. 1932.

aber bemerkbar. Man sieht nun unmittelbar Keime sich entwickeln, welche den Kristallkernen entsprechen, die sich während der Zeit t und bei der Temperatur θ', bei jener Temperatur aber unsichtbar, gebildet haben. Mit einem mikrophotographischen Apparat, versehen mit einem mikropolaren Objektiv ($f = 100$ mm), photographiert man gleichzeitig die in den beiden Röhrchen sichtbar gewordenen Keime und zählt auf dem Lichtbild ihre Anzahl.

Ich habe mehrere geschmolzene und in Lösung befindliche Substanzen untersucht, gebe aber in der nachstehenden Zusammenstellung nur die Ergebnisse mit Salol und, für die übersättigten Lösungen, diejenigen mit Bleinitrat wieder:

Substanz	Konzentration	θ	θ'	θ''	t	Mittl. Anzahl der Keime pro cm² in jedem Röhrchen	
						A	B
Salol		65°	23°	15°	72″	14	13
		65	24	15	72	10	12
		65	27	15	72	9	9
		65	29	15	72	5	5
Bleinitrat	72 g %	100	18	18	112	6	7
	72 g %	100	18	15	112	4	4

Diese Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu:

1. Eine geschmolzene oder in übersättigter Lösung befindliche Substanz, in gleicher Menge in zwei gleichartige Röhrchen gebracht, ergibt bei gleichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Volumen bei einer bestimmten Temperatur und in einer bestimmten Zeit ungefähr die gleiche Anzahl von Kristallkeimen in jedem Gefäß.

2. Die Anzahl der Kristallkeime, die sich in einer geschmolzenen oder in Lösung befindlichen Substanz bilden, wenn die Substanz in gleicher Menge in zwei gleichartige Gefäße gebracht ist und den gleichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Volumen unterworfen wird, ist abhängig von der Temperatur. Sie wächst mit fallender und vermindert sich mit steigender Temperatur.

Man bemerkt ferner bei den Untersuchungen mit Salol:

1. Alle Keime erscheinen an der Oberfläche der Flüssigkeit.

2. Ist der erste Keim einmal erschienen, so wird er zu einer Keimquelle. Um ihn herum bildet sich eine Zone, wo ein oder mehrere Keime erscheinen.

3. Jeder neu erschienene Keim umgibt sich mit einer eigenen Zone, welche eine neue Keimquelle wird. Diese von einem Kristallkeim um sich herum geschaffene Zone ist eine Art Kraftfeld analog dem des Elektrons. Ich nenne dieses Feld Kristallisationsfeld.

4. Im Kristallisationsfeld können sich Keime bilden oder nicht. Diese Eigenschaft des Kristallisationsfeldes, Keime zu bilden oder nicht, steht in Abhängigkeit von der Struktur seiner Kraftlinien.

5. Die Keime können sich bilden bei der Temperatur θ' und während der Zeit t, aber sie bleiben bei dieser Temperatur unsichtbar. Um alle Kristall-

kerne in Erscheinung zu bringen, die bei der Temperatur θ' und während der Zeit t entstanden sind, muß die Temperatur plötzlich von θ' auf θ'' gesenkt werden, wo die Kristallisationsgeschwindigkeit viel größer ist. Bei dieser Temperatur werden alle Keime sichtbar, sie »erscheinen«. Man bemerkt jedoch, daß sie nicht gleichzeitig pro Quadratzentimeter erscheinen.

6. Die zum Erscheinen aller bei der Temperatur θ und während der Zeit t pro Quadratzentimeter gebildeten Keime notwendige Zeit nenne ich die Erscheinzeit der Keime. Diese Zeit zu untersuchen war meine weitere Aufgabe.

Zu diesem Zweck vermerkt man mit T_α den Zeitpunkt, zu dem der erste Keim erschienen ist. Man wartet nun, bis die Oberfläche der Flüssigkeit vollkommen übersät mit Keimen ist. Man nimmt dann mehrere Photographien bei den Zeiten $T_1, T_2, T_3, \ldots T_n$. Die Zeit, nach welcher wir finden, daß auf den Photographien die Anzahl der Keime konstant bleibt, wird mit T_β vermerkt und stellt den Zeitpunkt dar, wo das Erscheinen der Keime beendet ist.

Wenn man mit S die Oberfläche der Versuchsflüssigkeit in cm² bezeichnet, dann ist die Erscheinzeit der Keime:

$$T = \frac{T_\alpha - T_\beta}{S}.$$

Die mit Salol erhaltenen und in diese Formel eingetragenen Versuchsergebnisse ergeben die in nachstehender Tabelle vereinigten Resultate:

Substanz	θ'	t	T
Salol	23°	78″	2″
	24	78	4
	27	78	7
	28	78	8
	29	78	11

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß den bei einer gegebenen Temperatur während eines gegebenen Zeitraumes gebildeten Keimen eine genau begrenzte Erscheinzeit entspricht, die sich mit der Temperatur in gleichem Sinne verändert.

Eingegangen den 25. Oktober 1932.

Die Wirkung des Hochfrequenzstromes auf die Bildung von Kristallkeimen.

Von Dinca Samuracas.

Die Ergebnisse einer kürzlich von mir veröffentlichten Arbeit[1]), ferner die Beobachtungen von Loomis und Richards[2]) ebenso wie die Bemerkungen von E. Benham[3]) hinsichtlich der Thermoionen-Phänomene bei Hochfrequenz ließen in mir den Gedanken auftauchen, zu untersuchen, ob die direkte elektrische Hochfrequenz auf die Bildung eines kristallinen Zentrums einen Einfluß ausüben könnte. Zur Untersuchung dieses Problems verwandte ich die mir von Herrn Neca Marinesco freundlichst zur Verfügung gestellte Hochfrequenzappatur, deren Beschreibung sich in einer seiner Arbeiten findet[4]).

Zu diesem Zweck wurden die geschmolzenen oder unter gleichen Temperaturbedingungen in Lösung befindlichen Substanzen in einer 2 mm starken Schicht und so gleichmäßig wie möglich auf zwei kreisrunde Aluminiumplatten aufgetragen, welche sich in je einem Petrischen Glasgefäß befanden. Nun wurde eine Platte mit einem Pol des Wechselstromkondensators verbunden, während der andere Pol an eine weitere Aluminiumplatte angeschlossen wurde, welche in einem Abstand von 2 mm von dem Boden des Glasgefäßes befestigt wurde. Beide Objekte wurden in einen Glaskäfig eingebracht, wo sie sich langsam bis zur Temperatur θ' abkühlten. Die Zeit, während der die Flüssigkeit bei dieser Temperatur θ' verbleibt, wird gemessen. Diese Zeit ist in dem nachstehenden Schema unter »T« vermerkt. Man bringt beide Objekte dann in einen Thermostaten, wo sie die Temperatur θ'' annehmen und wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit einen zwar kleinen, aber schätzbaren Wert hat. Man sieht nun, wie sich unmittelbar kleine Kristallkeime entwickeln, welche den Kernen entsprechen, die sich während der Zeit T bei der Temperatur θ', unsichtbar bei dieser Temperatur, gebildet haben. Während der ersten Versuchsreihen habe ich die Keime pro Quadratzentimeter unter dem Mikroskop gezählt. Um die ersten Ergebnisse nachzuprüfen, habe ich in einer zweiten Versuchsreihe die Keime mit einem Mikropolarobjektiv ($f = 100$ mm) photographiert und sie auf dem Lichtbild gezählt. Die zum Versuch verwandte Energie betrug 1,5 kW mit einer Stärke von 1,5 mA und 600 m Wellenlänge.

---

1) Dinca Samuracas, C. r. 194, 125. 1932.

2) Vv. T. Richards, Nat. acad. of sc. V, 5, 310. 1929. Vv. T. Richards et Loomis, J. Am. chem. Soc. 59, 3085. 1927.

3) E. Benham, Phil. Mag. 11, 457. 1931.

4) N. Marinesco, J. Chim. physique 28 (2), 51. 1931.

Nachstehend die Ergebnisse:

Substanz	Konzentration	θ'	θ''	T	Mittlere Keimzahl pro cm² bei Hochfrequenz	ohne Hochfrequenz
Salol		23°	16°	72″	20	9
		27	16	72	15	5
		30	16	72	12	4
Bleinitrat	72 g %	20	16	382	9	4
	72 g %	22	16	312	7	3
Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst	65 g %	15		458	12	4

Zu diesen Ergebnissen seien folgende Bemerkungen hinzugefügt:

1. Die Anzahl der Kristallkeime ist größer auf den der Hochfrequenz unterworfenen Platten.
2. Die Kristallzentren, die sich unter dem Einfluß der Hochfrequenz entwickelten, sind im allgemeinen kleiner als die des nicht bestrahlten Vergleichsobjekts.
3. Die unter der elektromagnetischen Wirkung der Hochfrequenz gebildeten Keime weisen die Eigentümlichkeit auf, daß sie gerichtet sind, und zwar parallel zu den Kraftlinien des Feldes.

Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß das Kraftlinienfeld bei Hochfrequenz tatsächlich die Bildung von Kristallkeimen beeinflussen kann.

Eingegangen den 25. Oktober 1932.

Bemerkung zu der Arbeit von E. Blechschmidt und W. Boas, Z. Krist. 85, 329.

Die Untersuchung von Blechschmidt und Boas: »Laue-Reflexionsaufnahmen an schwingenden Quarzstäben« stammt aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin. Erst nach ihrem Abschluß ist der eine der Verfasser nach Freiburg (Schweiz) übergesiedelt.

Die Redaktion.

Bücherbesprechungen.

Veröffentlichungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem, herausgegeben von Wilhelm Eitel, Band 5. Mit 117 Abb. im Text. 212 Seiten. 1932. Friedr. Vieweg u. Sohn A.-G., Braunschweig. Preis kart. RM. 28.—.

Wie der Herausgeber im Vorwort betont, fällt das Erscheinen des Bandes 5 der gesammelten Abhandlungen des K.-W.-I. für Silikatforschung in eine besonders sorgenschwere Zeit der deutschen Wissenschaft und Technik. Sie hat die Arbeitsrichtung des Institutes in noch stärkerem Maße auf das Gebiet der reinen Technik gedrängt (wärmetechnische Fragen), so daß die gesammelt vorgelegten Untersuchungen noch mehr als in früheren Jahren vom eigentlichen Gebiet der Silikatforschung abrücken. Aus diesem Grunde kann auf die Einzelbesprechung der 22 Arbeiten verzichtet werden, um so mehr als sich darunter — entgegen frühern Bänden — Originalbeiträge nicht befinden. Brandenberger.

G. Joos, **Lehrbuch der theoretischen Physik.** XX, 644 S. mit 157 Abb. im Text. Leipzig 1932. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Preis RM 24.—, Lw. RM 26.—.

Unter diesem Titel ist ein Werk erschienen, das wegen seiner Kürze und Prägnanz, andrerseits auch wegen seiner Vielseitigkeit besondere Beachtung der Fachgenossen verdient. Auf 638 Seiten wird die gesamte theoretische Physik dargestellt, in einer Weise, daß es schwer fällt, zu sagen, was denn eigentlich von dem Gebiet der theoretischen Physik nicht berücksichtigt worden wäre. Ganz im Gegenteil setzt es in Erstaunen, zu sehen, was neben dem üblichen Stoff in diesem Werke noch geboten wird. So sieht man z. B. mit Freude die Theorie von Townsend über die natürliche Entladung und die Theorie der Glimmentladung kurz dargestellt, auch die Theorie der starken Elektrolyte von Debye und Onsager fehlt nicht. Es ist also, wie man auf den ersten Blick erkennen kann, eine ungeheuere »Kompressionsarbeit« geleistet worden, die im großen und ganzen der dargestellten Materie gut bekommen ist. Diese Arbeit ist mit großem Feingefühl und sehr viel pädagogischen Geschick durchgeführt worden.

Die mathematische Darstellung ist einfach gehalten, wendet sich das Buch doch bewußt an den Experimentalphysiker und an den technischen Physiker, zwei Physikerkategorien, denen man im allgemeinen eine starke Abneigung gegen allzu mathematische Formulierungen nachsagt. Nach seiner ganzen stofflichen Einteilung wäre das Werk auch außerordentlich geeignet, dem künftigen Lehramtskandidaten die Wege in das Land der theoretischen Physik zu ebnen, wenn nicht hier doch die außerordentliche Präzision und Kürze des Werkes hindernd im Wege stünde und den wirk-

lichen Lehrbuchcharakter abschwächte. Es erscheint uns ziemlich ausgeschlossen, daß ein durchschnittlich begabter Student mit Erfolg in die Geheimnisse des zweiten Hauptsatzes eindringen kann, wenn für diesen und seine gesamten Anwendungen nicht mehr als dreißig Seiten zur Verfügung stehen, wobei zu bemerken ist, daß die Zahl der gegebenen Anwendungen recht groß ist. Zum Teil wird allerdings dieser Mangel durch das Vorhandensein von Aufgaben behoben, die zur Vertiefung des Vorgetragenen beitragen sollen und nach ihrer Art auch hervorragend beitragen können. Immerhin glaubt Referent doch, daß die breitere Darstellung für den Anfänger den kürzeren Weg bedeuten würde. Für den aber, der von den Dingen schon etwas kennt und nun Erweiterung und Überblick sucht, ist dies das geeignete Werk. Die vorliegende Darstellung ist also nicht in dem beschränkten Sinne ein Lehrbuch, aber eine ausgezeichnete Darstellung der theoretischen Physik.

Dr. Friedrich Möglich.

H. Remy, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie.** I. Band, XXII und 718 Seiten mit 92 Abbildungen und 80 Tabellen. RM. 20.—, geb. RM. 23.—. II. Band, XVI und 450 Seiten mit 32 Abbildungen und 34 Tabellen. RM. 14.—, geb. RM. 16.80. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931—1932.

Der Verfasser hat den sehr reizvollen Versuch unternommen, eine Darstellung des Gesamtgebietes der anorganischen Chemie zu geben, in welcher der Physik, d. h. im wesentlichen den neueren Forschungsergebnissen auf dem Gebiete des Atom-, Molekül- und Kristallbaues eine führende Rolle zuerteilt wird. Man kann ja erst dann von einem tiefer greifenden Einfluß neuer Erkenntnisse sprechen, wenn diese in einem Lehrbuch des Gebietes nicht nur in gesonderten Kapiteln besprochen werden, sondern die ganze Darstellung durchdringen. Eine derartige Berücksichtigung haben in dem vorliegenden Lehrbuch erfahren einerseits die spektroskopischen Ergebnisse der Erforschung des Atombaues mit ihrer Auswirkung im Hinblick auf die tiefere Deutung des periodischen Systems der Elemente und deren chemischen Verhaltens, andererseits die Resultate der röntgenographischen Untersuchung der Kristallstruktur. So werden die Spektren der Elemente, sei es im neutralen oder ionisierten Zustand, zum Teil an Hand von übersichtlichen Schemata der Energiestufen, jeweils in den sehr wertvollen und klaren Übersichten besprochen, welche die Behandlung jeder Untergruppe des periodischen Systems einleiten. Die sehr zahlreichen Angaben über die Kristallstruktur der Elemente und Verbindungen, die durch gute Abbildungen der im einheitlichen Maßstabe gezeichneten Elementarzellen und zahlenmäßige Anführung der Atomabstände illustriert sind, finden sich bei Besprechung der betreffenden Stoffe.

Eine erheblich schwierigere, aber nicht minder verlockende Aufgabe als die Darstellung dieser auf exakten experimentellen Daten ruhenden Kenntnisse, bildet die Behandlung der Stoffgruppen und der einzelnen Stoffe in bezug auf die Art der in ihnen sich betätigenden chemischen Bindungskräfte. Es müßte hier nach Ansicht des Referenten ein mittlerer Weg eingeschlagen werden zwischen der in der angelsächsischen Literatur bevorzugten Darstellung einer großen Zahl anorganischer Verbindungen auf Grund der

Lewis-Langmuirschen Kovalenztheorie homöopolarer Verbindungen und der in Deutschland im Vordergrunde stehenden Kosselschen Theorie, welche einem Teil derselben Verbindungen (z. B. H_2SO_4) einen rein heteropolaren Aufbau zuwies. Schon dieser Gegensatz der Auffassungen spricht dafür, daß die Wahrheit in der Mitte liegt und es sind ja jetzt zwei grundlegende Momente bekannt, welche Übergangstypen zwischen den erwähnten zwei Extremen der chemischen Bindung erwarten lassen und verständlich machen: Die gegenseitige, verschieden weit gehende Polarisation der Ionen und die mehr oder minder starke Überlagerung über die elektrostatischen Kraftwirkungen zwischen den Ionen der wellenmechanischen Resonanz, auf welcher nach London und Heitler die homöopolare Bindung beruht.

In dem vorliegenden Buch findet man die Polarisation erwähnt und deren Einfluß auf die Gittertypen gestreift (B. I, S. 171). Ebenfalls, wenn auch nicht ganz durchsichtig, angedeutet (I, S. 314) ist die in der Literatur durch viele Beispiele belegte Feststellung, daß Verbindungen (z. B. $AgCl$) mit Kationen ohne Edelgascharakter, infolge der stärkeren deformierenden Wirkung letzterer auf Anionen, sich weiter vom heteropolaren Grenztypus entfernen als analoge Verbindungen (z. B. $NaCl$) mit edelgasähnlichen Kationen. Aus der Betrachtung von CH_4 und CCl_4 (S. 311) kann man ferner schließen, daß es Stoffe gibt, die weder rein heteropolar noch rein homöopolar gebaut sind und auf S. 15 wird hervorgehoben, daß die Grenze zwischen hetero- und homöopolaren Verbindungen keine scharfe ist. An den betreffenden Stellen läßt sich somit eine gewisse Annäherung an den eben charakterisierten mittleren Weg feststellen. Im übrigen geht aber die Darstellung kaum über die erste Arbeit von Kossel (1916) hinaus. Insbesondere wird die Dissoziation der Säuren und Basen, selbst quantitativ (S. 137, 544), so behandelt (S. 313, 478, 535) als ob es sich dabei um Kräfte zwischen starren Ionen handeln würde. Von der Polarisation wird zur Vereinfachung der Berechnung (S. 544) abgesehen, doch verlieren dadurch die Schlußfolgerungen jede Beweiskraft, da gerade bei Betätigung von Wasserstoffkernen die Polarisation Energiebeträge bedingt, die durchaus von derselben Größenordnung sind, wie die der Coulombschen Anziehung. Daß die Struktur des HCl-Moleküls, das Kossel noch als heteropolar angesehen hat, und das auf S. 620 auf Grund von neueren Argumenten als homöopolar betrachtet wird, näher dem unpolaren Typus als der idealen Ionenbindung entspricht, ist ja, außer durch die wohl anzunehmende Überlagerung der wellenmechanischen Resonanz, sehr maßgebend durch die Polarisation des Cl^- durch H^+ bedingt.

Auch vom didaktischen Standpunkte wäre es deshalb vorzuziehen, wenn die Theorie der heteropolaren Bindung, statt am Beispiele der Säuren, an Hand der unvergleichlich besser begründeten Betrachtungen der Gitterenergie der Kristalle entwickelt worden wäre. Es sind zwar dafür in der Tab. 79 S. 620 unter der Bezeichnung Ionentrennungsenergien Zahlenwerte für einige Alkalihalogenide angeführt, doch konnte der Unterzeichnete weder eine Angabe über den zu ihrer Entwicklung dienenden Weg — in den Registern fehlt der Name Born und das auf S. 189 erwähnte Wort Gitterenergie — noch eine Behandlung des ebenso lehrreichen wie wichtigen Bornschen Kreisprozesses finden. Erst das Eingehen auf diese Dinge würde die, in der vor-

liegenden Form (S. 189) nicht befriedigende, Begründung ermöglichen, weshalb $CaCl_2$ stabiler ist als die hypothetische Verbindung $CaCl$.

So wäre es um so mehr zu wünschen, daß der Verfasser bei einer Neuauflage des Buches der Behandlung der Bindungskräfte sein Augenmerk von neuem zuwenden würde, als sein Buch außer den eingangs schon genannten Vorzügen noch andere besitzt, die seine Verbreitung sicherlich sehr fördern werden: Zuverlässigkeit der Angaben, Übersichtlichkeit, Klarheit und Vielseitigkeit der Darstellung, die sich von rein physikalischen Betrachtungen bis zu der eingehend berücksichtigten chemischen Technologie erstreckt. Besonders hingewiesen sei auch auf die ausführliche Besprechung der intermetallischen Verbindungen und Mischkristalle.

Auch der Kristallograph wird dieses moderne Lehrbuch sowohl zur Lektüre als auch zum Nachschlagen mit viel Nutzen zur Hand nehmen.

K. Fajans.

Autorenregister zu Band 85.

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 85 besprochen worden sind.

Sachregister zu Band 85.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)



